

# UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Departamento de Ingeniería Química



## TESIS DOCTORAL

**Aprovechamiento de la glicerina por eterificación**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

**María Pilar Pico Veiga**

Directores

Arturo Romero Salvador  
Sergio Rodríguez Vega

**Madrid, 2014**

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID  
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA



**APROVECHAMIENTO DE LA GLICERINA POR  
ETERIFICACIÓN**

MEMORIA

que para optar al grado de Doctor en Ingeniería Química presenta

**MARÍA PILAR PICO VEIGA**

Director/es:

Madrid, 2013

Dr. D. Arturo Romero Salvador

Dr. D. Sergio Rodríguez Vega

El Dr. D. Arturo Romero Salvador, Catedrático de Ingeniería Química, y el Dr. D. Sergio Rodríguez Vega, afirman haber dirigido el trabajo recogido en la presente Memoria titulada "*Aprovechamiento de la glicerina por eterificación*", que ha sido realizado en el Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, y que, a su juicio, reúne los requisitos de originalidad y rigor científico necesarios para ser presentada como Tesis Doctoral.

Vº. Bº. de los Directores de la Tesis

Dr. D. Arturo Romero Salvador      Dr. D. Sergio Rodríguez Vega

La Doctoranda

D<sup>a</sup>. María Pilar Pico Veiga

Madrid, 2013



## INTRODUCCIÓN

1. SITUACIÓN ENERGÉTICA ACTUAL	1
2. BIOCARBURANTES	7
3. BIODIÉSEL	17
3.1. Generalidades	17
3.2. Especificaciones	22
3.3. Producción de biodiesel: Formación de glicerina	27
4. GLICERINA	33
4.1. Generalidades	33
4.2. Aprovechamiento de la glicerina	35
4.2.1 Oxidación selectiva	36
4.2.2 Eterificación	38
4.2.3 Hidrogenólisis	40
4.2.4 Deshidratación	42
4.2.5 Reformado	43
4.2.6 Fermentación	43
4.2.7 Carbonatación	43
4.2.8 Acetilación	45
4.2.9 Obtención de epóxidos	45
5. BIBLIOGRAFÍA	47

## OBJETIVOS

59

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

1.	PRODUCTOS QUÍMICOS EMPLEADOS	63
2.	SÍNTESIS DE CATALIZADORES	70
2.1.	Material mesoestructurado con grupos sulfónicos	70
2.2.	Impregnación de una zeolita tipo ZSM5	71
3.	TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES	73
3.1.	Adsorción-desorción de nitrógeno	73
3.2.	Análisis termogravimétrico (TGA)	76
3.3.	Valoración potenciométrica: Medida de acidez	77
3.4.	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	78
4.	INSTALACIÓN EXPERIMENTAL	79
4.1.	Reacción de eterificación de glicerina con tert-butanol	79
4.2.	Reacción de eterificación de glicerina con alcohol bencílico	82
5.	TÉCNICAS DE ANÁLISIS	86
5.1.	Cromatografía de gases-masas (GC-MS)	86
5.2.	Cromatografía de gases con detector de ionización de llama (GC-FID)	87

5.3.	Valoración Karl-Fischer	92
5.4.	Espectroscopía de emisión óptica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES)	93
5.5.	Espectroscopía de absorción en el infrarrojo (IR)	93
6.	BIBLIOGRAFÍA	94

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1.	CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES	96
1.1.	Caracterización antes de la reacción	96
	<i>Adsorción-desorción de nitrógeno</i>	96
	<i>Análisis termogravimétrico (TGA)</i>	102
	Parámetros cinéticos de la descomposición térmica	109
	<i>Valoración potenciométrica: Medida de acidez</i>	113
	<i>Microscopía electrónica de barrido (SEM)</i>	114
1.2.	Caracterización después de la reacción	116
	<i>Adsorción-desorción de nitrógeno</i>	116
	<i>Valoración potenciométrica: Medida de acidez</i>	123
	<i>Microscopía electrónica de barrido (SEM)</i>	124
1.3.	Conclusiones	127
1.4.	Bibliografía	129

<b>2.</b>	<b>ETERIFICACIÓN CATALÍTICA DE GLICERINA CON TERT-BUTANOL</b>	
2.1.	Introducción	131
2.2.	Estudio del esquema de reacción	138
2.3.	Selección del catalizador	141
2.4.	Influencia de la presión: Formación de isobuteno	148
2.5.	Influencia de la relación molar de reactivos	154
2.6.	Cálculo del Módulo de Thiele y del Factor de Efectividad	157
2.7.	Estudio de la regeneración del catalizador	160
2.8.	Influencia de la temperatura y de la concentración de catalizador	165
2.8.1.	<i>Influencia de la temperatura</i>	166
2.8.2.	<i>Influencia de la concentración del catalizador</i>	172
2.9.	Estudio cinético	178
2.9.1.	<i>Modelo simplificado</i>	179
2.9.2.	<i>Modelo desarrollado</i>	185
2.10.	Conclusiones	204
2.11.	Nomenclatura	208
2.12.	Bibliografía	211



<b>3.</b>	<b>ETERIFICACIÓN CATALÍTICA DE GLICERINA CON ALCOHOL BENCÍLICO</b>	<b>215</b>
3.1.	Introducción	217
3.2.	Estudio del esquema de reacción	220
3.3.	Selección del catalizador	224
3.4.	Influencia del agua en el medio de reacción	231
3.5.	Influencia de la relación molar de reactivos	236
3.6.	Cálculo del Módulo de Thiele y del Factor de Efectividad	241
3.7.	Influencia de la temperatura y de la concentración de catalizador	244
3.7.1.	<i>Influencia de la temperatura</i>	245
3.7.2.	<i>Influencia de la concentración de catalizador</i>	249
3.8.	Estudio cinético	253
3.8.1.	<i>Modelo Potencial (PL)</i>	254
3.8.2.	<i>Modelo Eley-Rideal (ER)</i>	258
3.9.	Influencia de la pureza de la glicerina en su eterificación	287
3.10.	Conclusiones	293
3.11.	Nomenclatura	297
3.12.	Bibliografía	300

## SUMMARY AND CONCLUSIONS

1.	INTRODUCTION	307
2.	OBJECTIVES	311
3.	RESULTS	312
3.1.	<i>Catalyst characterization</i>	312
3.2.	<i>Glycerol etherification with tert-butyl alcohol</i>	313
3.3.	<i>Glycerol etherification with benzyl alcohol</i>	319
4.	CONCLUSIONS	323
5.	REFERENCES	325

## PUBLICACIONES

1.	PUBLICACIONES EN REVISTAS CIENTÍFICAS	333
2.	CONTRIBUCIONES A CONGRESOS	333

# **INTRODUCCIÓN**

## **1. SITUACIÓN ENERGÉTICA ACTUAL**

La energía juega un papel tan importante en nuestras sociedades que determina la forma de vida actual. Las fuentes de energía pueden clasificarse en tres grupos principales: Fósiles, renovables y nucleares. Las fuentes de energía fósiles incluyen el petróleo, el carbón, los compuestos bituminosos y el gas natural entre otros. Gran parte de los combustibles y productos químicos provienen de estas fuentes de energía, lo que origina contaminación ambiental y emisiones de gases invernadero. (Demirbas, 2009).

En la actualidad, la disponibilidad de energía está fuertemente ligada al nivel de bienestar, a la salud y a la duración de vida del ser humano. Esta situación se refleja en que los países más pobres muestran los consumos más bajos de energía, mientras que los países más ricos utilizan grandes cantidades de la misma. Sin embargo este escenario está cambiando de

forma drástica, cambio que se acentuará en los próximos años, donde serán precisamente los países en vías de desarrollo quienes experimenten con mayor rapidez un aumento en su consumo de energía debido al incremento que tendrán tanto en sus poblaciones como en sus economías.

En el informe realizado por la Energy Information Administration de los Estados Unidos, correspondiente al año 2011 (U.S. Energy Information Administration. Annual Energy Outlook 2011), se muestra que el mercado energético aumentará en un 53 % desde 2008 hasta 2035. De esta manera, en dicho informe se afirma que la energía empleada aumentará de 104 billones de KWh en 2008 a 226 billones de KWh en 2035 (Figura 1.1). Este crecimiento tendrá lugar principalmente en los países fuera de la OCDE (Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico), aproximadamente un 85 %, frente al 18 % que tendrá lugar en los países miembros.

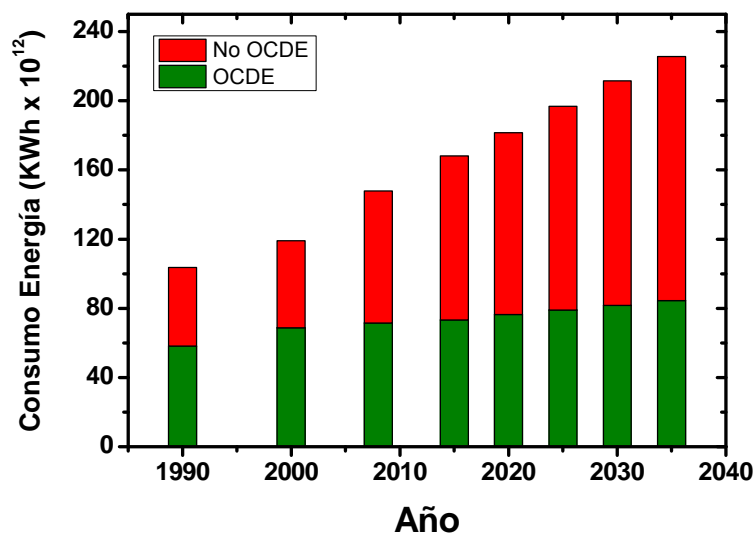


Figura 1.1. Evolución del consumo de energía

En la Figura 1.2 se muestra la evolución esperada para los diferentes combustibles desde 1990 a 2035. Como se puede observar, se espera que los combustibles fósiles proporcionen gran parte de la energía en todo el mundo. Por otro lado, los combustibles líquidos, mayoritariamente derivados del petróleo, seguirán siendo la mayor fuente de energía aunque disminuirán de un 34 % en el 2008 a un 29 % en el 2035 debido a los elevados precios del petróleo esperados. Las energías renovables muestran el crecimiento más rápido, aumentando del 10 % al 14 % entre 2008 y 2035 respectivamente.

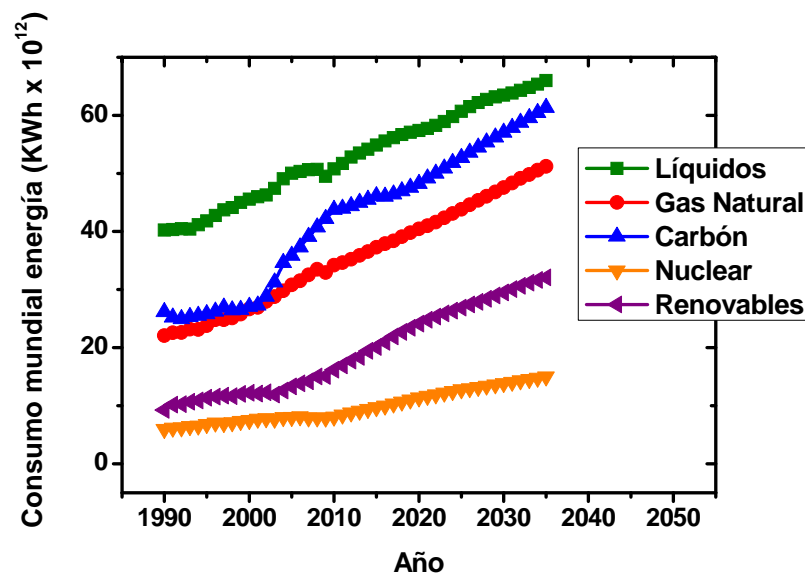


Figura 1.2. Evolución de los diferentes combustibles fósiles

Las emisiones de CO<sub>2</sub> relacionadas con la energía también sufrirán un incremento desde  $3,02 \cdot 10^{10}$  Tm en 2008 hasta  $3,52 \cdot 10^{10}$  Tm y  $4,32 \cdot 10^{10}$  Tm en 2020 y 2035 respectivamente, es decir, aumentará en un 43 % en el periodo estudiado. La mayor parte de estas emisiones se producirán en los países externos a la OCDE debido al crecimiento de sus economías y a sus

## SITUACIÓN ENERGÉTICA ACTUAL

políticas de empleo de combustibles fósiles. En 2008 las emisiones en estos países superaban en un 24 % las de los correspondientes a la OCDE, mientras que en 2035 se espera que las superen en más de un 100 % (U.S. Energy Information Administration | Annual Energy Outlook 2011).

Para paliar esta situación, las energías renovables están recibiendo cada vez más atención debido a sus beneficios medioambientales. Se prevé que para el año 2040, aproximadamente la mitad de la energía suministrada procederá de fuentes renovables. En la Tabla 1.1 se muestra la estimación de la energía renovable generada hasta 2040. (Demirbas, 2009)

Tabla 1.1. Estimación de la energía renovable

	2010	2020	2030	2040
Consumo total (millones toneladas equivalentes petróleo)	10549	11425	12352	13310
Biomasa	1313	1791	2483	3271
Geotérmica	86	186	333	493
Eólica	44	266	542	688
Solar térmica	15	66	244	480
Fotovoltaica	2	24	221	784
Fuentes energía renovable totales	1745,5	2694,4	4289	6351
Contribución fuentes energía renovable (%)	16,6	23,6	34,7	47,7

La generación de energías renovables aumentará de  $5,24 \cdot 10^{11}$  KWh en 2011 a  $8,58 \cdot 10^{11}$  KWh en 2040, con un crecimiento medio anual de 1,7 %. Las principales fuentes de energía serán la eólica, la solar y la biomasa. Esta última lo hará en  $9,5 \cdot 10^{10}$  KWh con una media anual de 4,5 % principalmente en la primera década del periodo estudiado. (U.S. Energy Information Administration. Annual Energy Outlook 2013)

En la Figura 1.3 (balance energético mundial, 2010) puede verse la distribución de las diferentes fuentes de energía primaria hacia los diferentes sectores de consumo (<http://www.sankey-diagrams.com/tag/energy/>). Se observa que la mayor parte del petróleo se destina a la producción de carburantes en industria y transportes. El gas se dirige fundamentalmente al sector de combustibles fósiles, mientras que las energías renovables al consumo doméstico y a la producción de electricidad fundamentalmente.

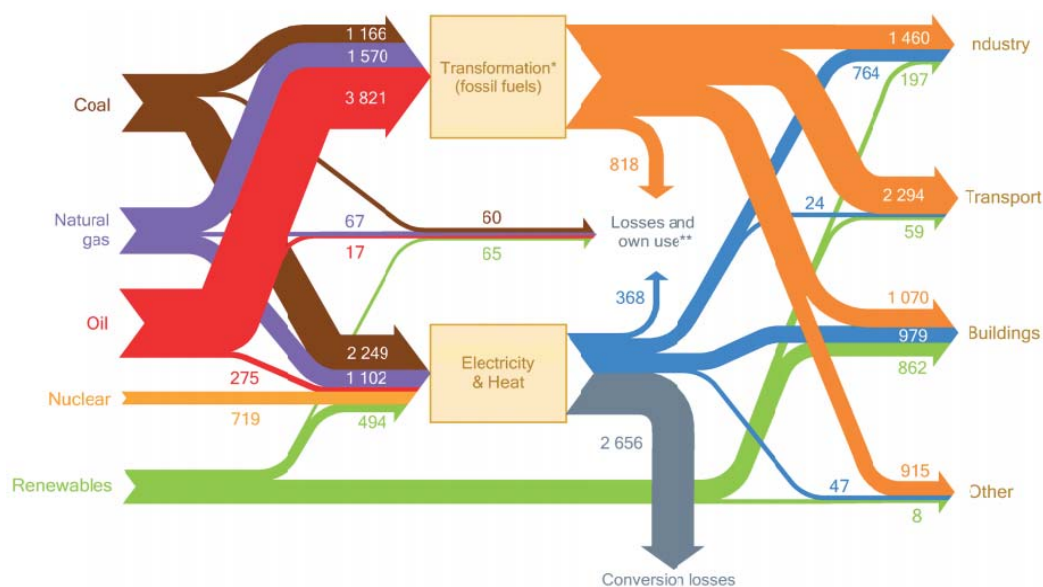


Figura 1.3. Balance energético (<http://www.sankey-diagrams.com/tag/energy/>)

La biomasa proporciona una fuente renovable de energía a una escala lo bastante significativa como para jugar un papel importante en los programas energéticos, y es vital para crear una sociedad más verde y ecológica.

Actualmente, la biomasa proporciona al menos 2EJ/ año en la UE, lo que supone aproximadamente el 3,6 % del consumo total de energía primaria (54,1 EJ). Algunos autores han estimado que el potencial de la biomasa oscilará entre 9 y 13,5 EJ en 2050, lo que representaría el 17-30 % de la energía total requerida. El cumplimiento de estas estimaciones depende de la disponibilidad de tierra y de la recuperación de residuos procedentes de biomasa. En los países miembros de la OCDE, el 76 % de la tierra se considera útil para el cultivo, y podría usarse para obtener biomasa. Los productos derivados de esta biomasa pueden emplearse como fuente de combustible que sustituyan a los obtenidos a partir de fuentes fósiles (Rosillo-Calle et al., 2002)

El empleo de biomasa para producir carburantes líquidos alternativos a la gasolina y el diésel reduciría la dependencia actual del petróleo importado, reduciendo a la vez la emisión de gases con efecto invernadero. (National Academy of Sciences, National Academy of Engineering, National Research Council, 2009)



## 2. BIOCARBURANTES

Los biocarburantes se definen como los biocombustibles líquidos o gaseosos utilizados para el transporte y producidos a partir de la biomasa; entendiendo la biomasa como la fracción biodegradable de los productos, desechos y residuos de origen biológico procedentes de actividades agrarias (incluidas las sustancias de origen vegetal y de origen animal), de la silvicultura y de las industrias conexas, incluidas la pesca y la acuicultura, así como la fracción biodegradable de los residuos industriales y municipales (*Directiva 2009/28/CE* de 25 de junio de 2009).

Dentro de esta directiva europea se consideran ciertos criterios de sostenibilidad para los biocarburantes:

- Con efectos a partir del 1 de enero de 2017, la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero derivada del uso de biocarburantes será de un 50 % como mínimo. A partir del 1 de enero de 2018, dicha reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero será del 60 % como mínimo para los biocombustibles producidos en instalaciones cuya producción haya comenzado a partir del 1 de enero de 2017.
- Los biocarburantes no se producirán a partir de materias primas procedentes de tierras de elevado valor en cuanto a biodiversidad, es decir, tierras que a partir de enero de 2008 pertenecían a una de las siguientes categorías, con independencia de que sigan encontrándose en la misma situación:
  - a) Bosques primarios y otras superficies boscosas, es decir, bosques y otras superficies boscosas de especies nativas, cuando no hay signos visibles claros de actividad humana y los procesos ecológicos no están perturbados significativamente;

b) Zonas designadas:

- i) por ley o por las autoridades competentes pertinentes con fines de protección de la naturaleza, o
- ii) para la protección de las especies o los ecosistemas raros, amenazados o en peligro, reconocidos por acuerdos internacionales o incluidos en listas elaboradas por organizaciones intergubernamentales o la Unión Internacional para la Conservación de la Naturaleza, a menos que se demuestre que la producción de tales materias primas no ha interferido con dichos fines de protección de la naturaleza;

c) Prados y pastizales con una rica biodiversidad:

- i) naturales, es decir, prados y pastizales que seguirían siéndolo a falta de intervención humana y que conservan la composición en especies naturales y las características y procesos ecológicos, o
  - ii) no naturales, es decir, prados y pastizales que dejarían de serlo a falta de intervención humana, que son ricos en especies y no están degradados, salvo que se demuestre que la explotación de las materias primas es necesaria para preservar su condición de prados y pastizales.
- Los biocarburos no se fabricarán a partir de materias primas procedentes de tierras con elevadas reservas de carbono, es decir tierras que en enero de 2008 pertenecían a una de las siguientes categorías pero que ya no se encuentran en dicha situación:

a) Humedales, es decir, tierras cubiertas de agua o saturadas por agua permanentemente o durante una parte importante del año;

b) Zonas arboladas continuas, es decir tierras con una extensión superior a una hectárea, con árboles de una altura superior a cinco metros y una cubierta de copas superior al 30 %, o con árboles que pueden alcanzar dichos límites in situ;

c) Tierras con una extensión superior a una hectárea, con árboles de una altura superior a cinco metros y una cubierta de copas de entre el 10 % y el 30 %, o con árboles que pueden alcanzar dichos límites in situ.

Lo dispuesto en el presente apartado no será de aplicación si, en el momento de obtener las materias primas, las tierras pertenecían a la misma categoría que en enero de 2008.

- Los biocombustibles no provendrán de materias primas extraídas de tierras que, a enero de 2008, fueran turberas, a no ser que se aporten pruebas de que el cultivo y la recolección de esta materia prima no implican el drenaje de suelos no drenados con anterioridad.

En la orden *ITC/2877/2008* publicada en el B.O.E. el 14 de octubre de 2008 se establece una clasificación de los distintos tipos de biocarburantes. De esta manera se pueden distinguir:

a) «Bioetanol»: alcohol etílico producido a partir de productos agrícolas o de origen vegetal, ya se utilice como tal o previa modificación o transformación química;

b) «Biodiésel»: éster metílico o etílico producido a partir de grasas de origen vegetal o animal;

c) «Biogás»: combustible gaseoso producido por digestión anaerobia de biomasa;

d) «Biometanol»: alcohol metílico obtenido a partir de productos de origen agrícola o vegetal, ya se utilice como tal o previa modificación o transformación química;

e) «Biodimetiléter»: DME (dimetiléter) producido a partir de la biomasa;

f) «BioETBE»: ETBE (etil ter-butil éter) producido a partir del bioetanol;

g) «BioMTBE»: MTBE (metil ter-butil éter) producido a partir del biometanol;

h) «Biocarburantes sintéticos»: hidrocarburos sintéticos o sus mezclas, producidos a partir de la biomasa;

i) «Biohidrógeno»: hidrógeno producido a partir de la biomasa u otras fuentes renovables de energía;

j) «Aceite vegetal puro»: aceite obtenido a partir de plantas oleaginosas, crudo o refinado, pero sin modificación química;

k) «Otros biocarburantes»: otros combustibles para transporte producidos a partir de biomasa, tales como otros bioalcoholes, bioesteres y bioéteres distintos de los enumerados; los productos producidos por tratamiento en refinería de biomasa, como el hidrobiodiésel, la biogasolina y el bioLPG; y los carburantes de biorefinería

La biomasa puede transformarse en biocombustibles mediante una serie de mecanismos mostrados en la Figura 2.1. En el caso de biomasa lignocelulósica hay principalmente tres tipos de transformación para obtener dichos combustibles. En el primer caso, la biomasa se gasifica para producir

gas de síntesis, que después del tratamiento para eliminar alquitranes y otras impurezas, se puede transformar mediante un proceso catalítico en hidrocarburos (Fischer-Tropsch) o en alcoholes. Otros métodos consideran la transformación de gas de síntesis en etanol mediante el uso de determinadas bacterias anaerobias, o el tratamiento con catalizadores que permiten la eliminación de agua para generar hidrógeno adicional a partir del agua y el monóxido de carbono presentes. El hidrógeno resultante puede usarse en una gran variedad de procesos químicos y de refino, como combustible, etc.

Un segundo caso considera el empleo del proceso de conversión termoquímica directa, donde se obtiene biocombustible crudo mediante el calentamiento de la biomasa en ausencia de aire, como por ejemplo la pirólisis, la solvolisis y la licuefacción a elevada presión. En la pirólisis se maximiza la producción de los líquidos mediante el empleo de tiempos de residencia cortos (1-2 s) y altas temperaturas de operación (500 °C) (Bridgwater et al., 2003). En la solvolisis la biomasa se trata con agua durante 5-20 min bajo condiciones subcríticas (300-350 °C y 10-18 MPa) (Srokol et al., 2004). En la licuefacción a elevada presión se emplean elevados tiempos de residencia y temperaturas más bajas que en la pirólisis (300-400 °C), presiones de hidrógeno por encima de 20 MPa y un catalizador (Behrendt et al., 2008). Debido a los requerimientos de hidrógeno, la economía del proceso es inferior a la de la pirólisis o la solvolisis (Elliot et al., 1991). Sin embargo, los biocombustibles obtenidos por este procedimiento deben tratarse antes de emplearlos como combustible de transporte debido a su elevado contenido en oxígeno (más de un 40 wt% en base seca) mediante hidrotratamientos o procesos de craqueo (Czernik et al., 2002; Elliott et al., 2007).

El tercer caso de conversión de biomasa consiste en el empleo de enzimas o de catalizadores ácido-base para descomponer los polímeros de

azúcar presentes en sus monómeros. Estos azúcares pueden fermentarse obteniendo alcoholes, deshidratarse sobre catalizadores ácidos para obtener compuestos aromáticos (Carlson et al., 2008), someterse a procesos catalíticos en fase acuosa para dar lugar a una gran variedad de productos como furanos, alcanos e hidrógeno según el proceso (Chheda et al., 2007; West et al., 2009) o transformarse en diversos productos químicos (West et al., 2009).

En concreto, para la conversión de triglicéridos y ácidos grasos en combustibles líquidos y compuestos químicos, existe un gran número de rutas como se puede observar en la Figura 2.2. La transesterificación de los triglicéridos y la esterificación de los metil-ésteres de ácidos grasos (biodiesel) es el método más habitual de transformación de biomasa en combustibles para el transporte (Knothe et al., 2005), a pesar de que el hidrotratamiento va ganando importancia (Holmgren et al., 2007). Otras alternativas pueden ser la desoxigenación con catalizadores metálicos (decarboxilación y/o decarbonilación), craqueo con catalizadores ácidos y craqueo térmico (pirólisis) (Maher et al., 2007; Maki-Arvela et al., 2007).

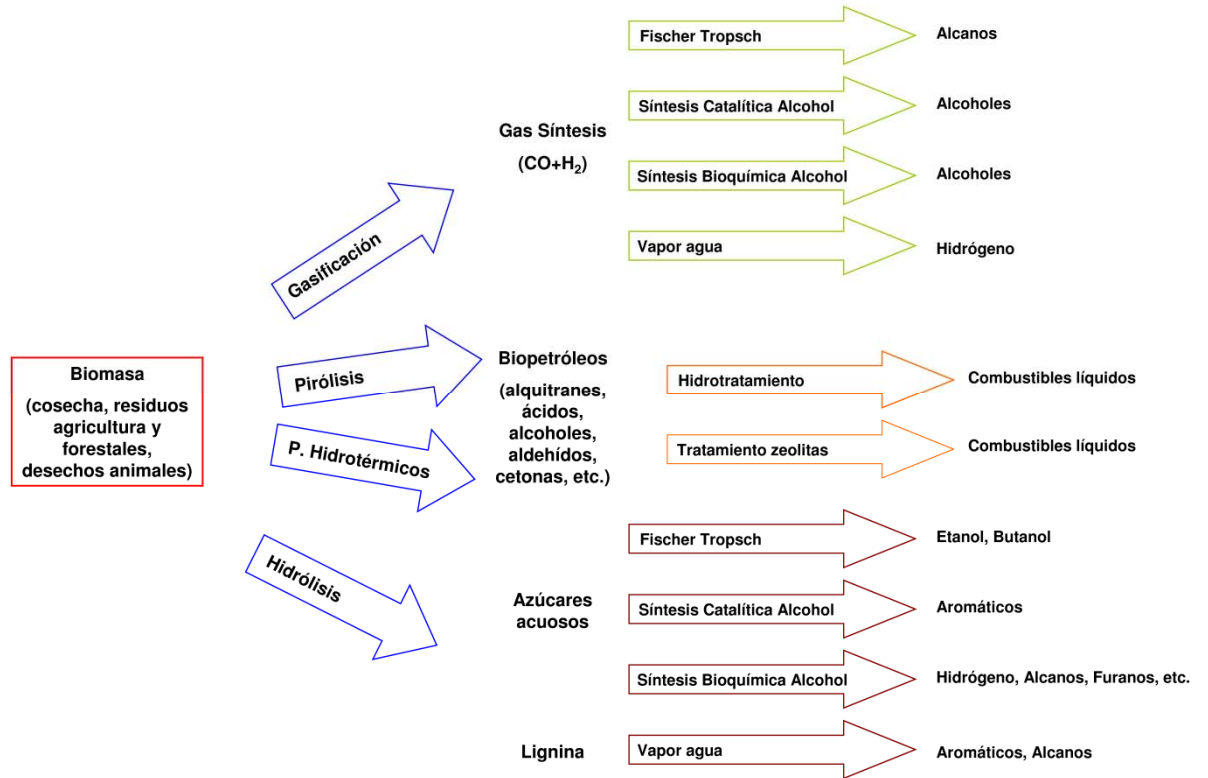


Figura 2.1. Rutas de aprovechamiento de la biomasa para obtener biocombustibles (Adaptación de Thermochemical Conversion of Biomass to Liquid Fuels and Chemicals. Crocker, 2011)

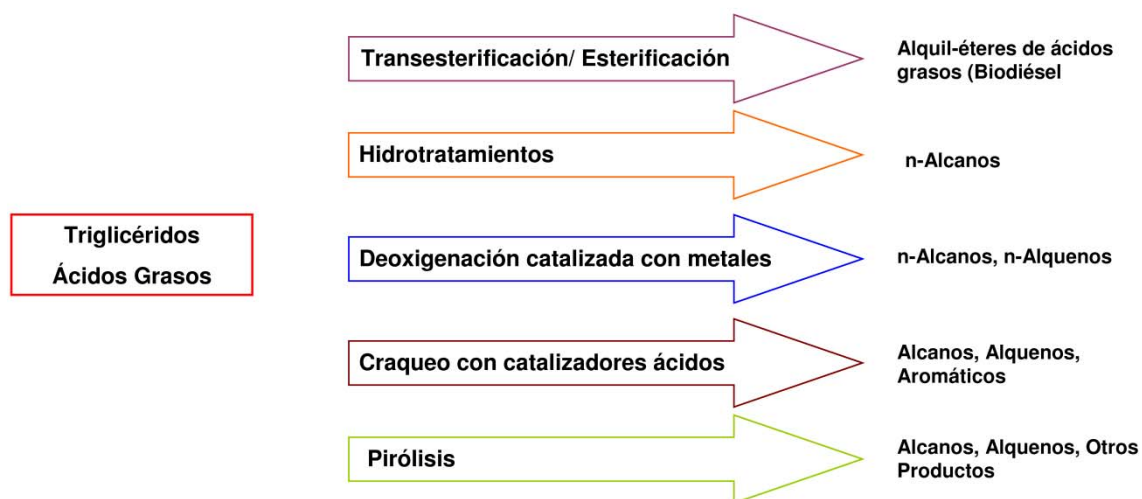


Figura 2.2. Tecnologías para la transformación de aceites y grasas bioderivadas en combustibles líquidos (Adaptación de Thermochemical Conversion of Biomass to Liquid Fuels and Chemicals, Crocker, 2011)

Dependiendo del proceso de producción y de la materia prima de la que provengan, los biocarburos etanol y biodiesel pueden clasificarse como se muestra en la Figura 2.3. Las materias primas consideradas de primera generación son cereales y aceites que se emplearon para obtener biocarburos. La mayor parte de estas materias primas se pueden emplear también como alimento humano. Suelen ser plantas ricas en azúcares o almidón en el caso del bioetanol y cultivos oleaginosos en el caso del biodiesel.

Los biocarburos de segunda generación se obtienen a partir de materias primas no alimentarias sino que provienen de la transformación de la biomasa lignocelulósica o de residuos. Estas materias primas tienen la ventaja de carecer de valor como alimento humano y, además, pueden



obtenerse en páramos y tierras marginales. Ambas características hacen que sean competitivas con los alimentos. Sin embargo, su empleo sólo corresponde a 20-25 % de los biocarburantes empleados para el transporte por la falta de rentabilidad económica de los procedimientos actuales.

Las algas se consideran materias primas de tercera generación y ofrecen rendimientos superiores a los obtenidos a partir de materiales de primera generación por la mayor fracción de grasa en relación a la biomasa total.. Además, este tipo de cultivos puede crecer en lugares no destinados a la agricultura, por lo que son más ecológicos (bioconversion.blog, 2013; Catalyzing cleantech in India, 2013).

Actualmente se ha considerado un cuarto grupo, la cuarta generación de biocarburantes. Éste combina materias primas optimizadas genéticamente, que capturan grandes cantidades de carbono, con microorganismos sintetizados genéticamente, obteniendo combustibles más eficientes al transformar el CO<sub>2</sub> obtenido mediante inhalación en azúcares que posteriormente excretan (biopact.com, 2013).

## BIOCARBURANTES

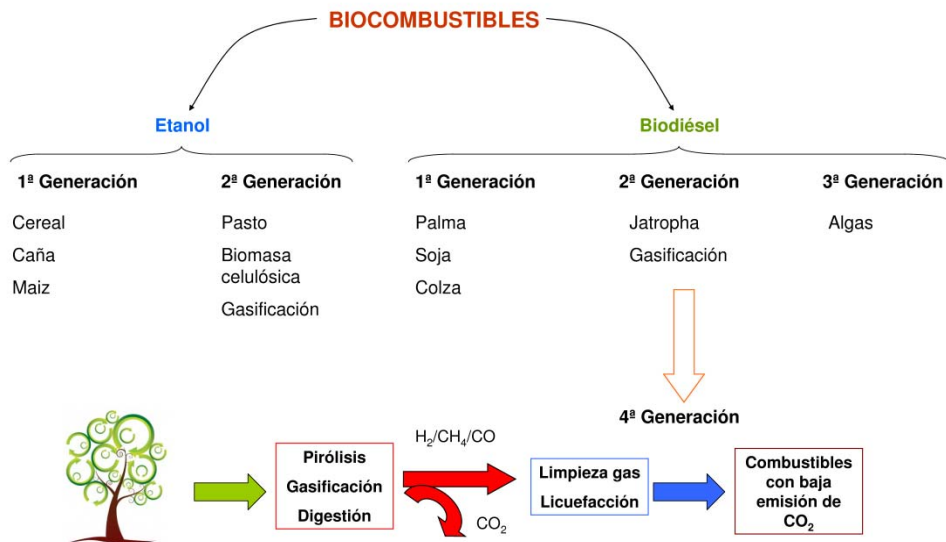


Figura 2.3. Clasificación de los biocarburantes (etanol y biodiesel) en función de su procedencia y proceso de producción

### 3. BIODIÉSEL

#### 3.1. Generalidades

El biodiesel se define como el conjunto de monoalquil-ésteres de ácidos grasos de cadena larga obtenidos a partir de la reacción entre aceites vegetales o grasas animales y un alcohol con o sin catalizador (Shahid et al., 2011; Ahmad et al., 2011; Kafuku et al., 2010; Janaun et al., 2010; Satyanarayana et al., 2010). Los ésteres metílicos obtenidos se conocen como FAME (Fatty Acid Methyl Esters). Comparado con el combustible diésel, el biodiésel no produce compuestos de azufre (atmósfera oxidante a alta temperatura), produce menos CO, partículas, humo e hidrocarburos entre otros (Silitonga et al., 2011; Fazal et al. 2011). Una alternativa al biodiesel es el diesel renovable (Diésel verde) que se define como el producto obtenido en un proceso hidrocatalítico. Emplea las mismas materias primas que el biodiésel pero no necesita emplear un alcohol. Mediante este proceso se obtienen hidrocarburos en mayor cantidad que ácidos grasos y alquilésteres y no se forma glicerina. (Kalnes et al., 2007; Mikkonen et al., 2008).

Hay más de 350 cultivos identificados como fuentes potenciales para la obtención de biodiesel; en la Tabla 3.1 se muestran algunos de ellos. La gran cantidad de materias primas disponibles para la producción de biodiesel representa uno de los factores más importantes de su producción; estas materias deben cumplir dos requisitos: bajos costes de producción y producción a gran escala. Las materias primas representan el 75 % del coste total de la producción de biodiesel, por lo que escoger el cultivo más barato es crucial para disminuir los costes de producción (Shahid et al., 2011; Janaun et al., 2010; Atadashi et al., 2010). Estas materias primas se pueden dividir en cuatro categorías principales (Ahmad et al., 2011; Kafuku et al., 2010; Silitonga et al., 2011; Demirbas et al. 2008; Juan et al., 2011; Karmee et al.,

2005; Lim et al., 2010; Masjuki et al., 2010; Pinto et al., 2005; Singh et al., 2010; Rashid et al., 2008)

- Aceite vegetal comestible
- Aceite vegetal no comestible
- Aceite desechado o reciclado
- Grasas animales

Tabla 3.1. Principales materias primas del biodiésel (Shahid et al., 2011; Kafuku et al., 2010; Singh et al., 2010; Karmakar et al., 2010; Lin et al., 2011; Kibazohi et al., 2011)

<b>Aceites comestibles</b>	<b>Aceites no comestibles</b>	<b>Grasas animales</b>	<b>Otras fuentes</b>
Soja ( <i>Glycine max</i> )	<i>Jatropha curcas</i>	Manteca cerdo	Bacteria
Colza ( <i>Brassica napus</i> L.)	Mahua ( <i>Madhuca indica</i> )	Grasa ternera	Alga (Cyanobacteria)
Girasol ( <i>Helianthus annuus</i> )	Pongamia ( <i>Pongamia pinnata</i> )	Grasa ave	Microalga (Chlorellavulgaris)
Salvado de arroz ( <i>Oryza sativum</i> )	Camelina ( <i>Camelina Sativa</i> )	Acite pescado	Tarpenes
Cebada	Semilla algodón ( <i>Gossypium</i> )	Grasa pollo	Álamo

Aceites comestibles	Aceites no comestibles	Grasas animales	Otras fuentes
	<i>hirsutum</i> )		
Sésamo ( <i>Sesamum indicum</i> L.)	Karanja or honge ( <i>Pongamia pinnata</i> )		Switchgrass
Cacahuete	Cumarú		Miscanthus
Sorgo	<i>Cynara cardunculus</i>		Latexes
Trigo	<i>Abutilon muticum</i>		Hongos
Maíz	Neem ( <i>Azadirachta indica</i> )		
Coco	Jojoba ( <i>Simmondsia chinensis</i> )		
Colza	Passion seed ( <i>Passiflora edulis</i> )		
Palma y grano de palma ( <i>Elaeis guineensis</i> )	Moringa ( <i>Moringa oleifera</i> )		
	Hoja tabaco		
	Árbol de goma		

Aceites comestibles	Aceites no comestibles	Grasas animales	Otras fuentes
	<i>(Hevca brasiliensis)</i>		
	Café ( <i>Coffea arabica</i> )		
	Nagchampa ( <i>Calophyllum inophyllum</i> )		
	<i>Croton megalocarpus</i>		
	<i>Pachira glabra</i>		
	<i>Aleurites moluccana</i>		
	<i>Terminalia belerica</i>		

La disponibilidad de las materias primas depende del clima, la localización geográfica, las condiciones locales del suelo y las prácticas de agricultura. En la Figura 3.1. se muestran algunas imágenes de materias primas del biodiesel (Atabani et al., 2012).

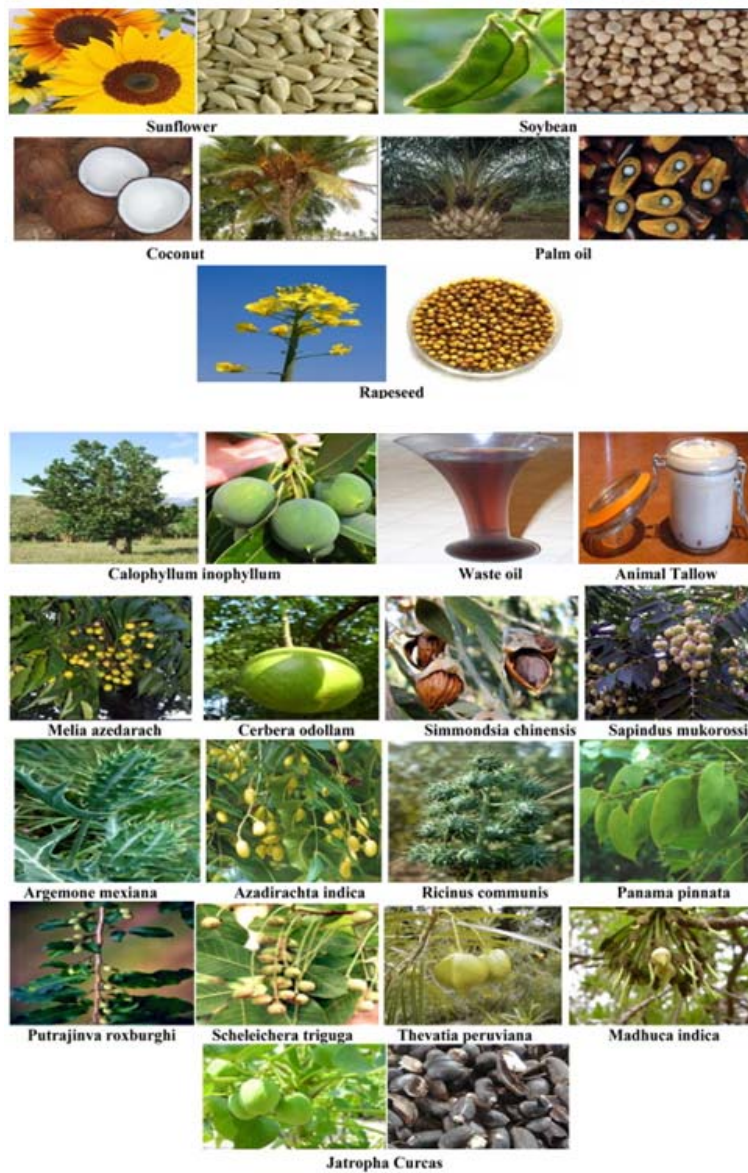


Figura 3.1. Principales materias primas para obtener biodiésel

El siguiente paso consiste en la extracción del aceite. Hay tres métodos fundamentales (Achten et al., 2008; Mahanta et al., 2011):

- Extracción mecánica: Se emplea una prensa manual o mecánica. Están diseñadas para unas determinadas materias primas, por lo que emplearlas en otros casos puede ocasionar una disminución del rendimiento. Los tratamientos previos mejoran la extracción del aceite.
- Extracción química: Se emplean distintos disolventes. Hay que tener en cuenta el tamaño de partícula, el tipo de disolvente, la temperatura y la agitación. Suele emplearse la extracción con agua caliente, la extracción con soxhlet o la técnica de ultrasonidos.
- Extracción enzimática: Se emplean enzimas específicas. No produce compuestos orgánicos volátiles pero es un proceso largo.

Antes de llevar a cabo esta extracción, las materias primas deben secarse en horno a 105 °C o al sol durante tres semanas.

### **3.2. Especificaciones**

Las propiedades químicas y físicas del biodiésel pueden variar sustancialmente en función de la materia prima empleada. En la Tabla 3.2 se muestran algunas de las propiedades más importantes comparadas con las correspondientes al diésel proveniente del petróleo y las del diésel verde (Kent et al., 2012). Debido a la gran cantidad de oxígeno presente en el biodiésel, su contenido en carbono e hidrógeno es apreciablemente menor



que en el caso del diésel y el diésel verde, lo que justifica su menor contenido en energía por unidad de masa. Por otro lado, el biodiésel suele presentar mayores pesos moleculares, lo que se aprecia en su mayor temperatura de destilación ( $T_{90}$ ). El diésel renovable o verde contiene parafinas en lugar de los esteres del biodiesel, por lo que su número de cetano es notablemente mayor.

Tabla 3.2. Propiedades del biodiésel comparadas con las del diésel y el diésel verde

Propiedades	Diésel	Biodiésel	Diésel verde
Carbono (wt%)	86,8	76,2	84,9
Hidrógeno (wt%)	13,2	12,6	15,1
Oxígeno (wt%)	0	11,2	0
Gravedad específica	0,85	0,88	0,78
Nº cetano	40-45	45-55	70-90
$T_{90}$ (°C)	300-330	330-360	290-300
Viscosidad (mm <sup>2</sup> /s, 40 °C)	2-3	4-5	3-4
Energía (MJ/ kg)	43	39	44

A la hora de revisar las propiedades del biodiésel es importante conocer las especificaciones estándar establecidas por diferentes organismos. En el caso de Europa, se ha fijado la norma EN 14214 para los biodiésel B100 (forma pura), pero no para las mezclas como B20. En la Tabla 3.3. se recogen las principales especificaciones de la norma, sus límites y los métodos de análisis.

Tabla 3.3. Especificaciones europeas para biodiésel (B100)

Ensayos	Unidades	Límite superior	Límite inferior	Método
Contenido en FAME	% (m/m)	-	96,5	EN 14103
Densidad a 15°	kg/ m <sup>3</sup>	900	860	EN ISO 3675
Viscosidad a 40°	mm <sup>2</sup> / s	5,00	3,50	EN ISO 3104
Punto de inflamación	°C	-	101	EN ISO 3679
Contenido en azufre	mg/ kg	10,0	-	EN ISO 20846
Residuo carbonoso	% (m/m)	0,30	-	EN ISO10370
Número de cetano	-	-	51,0	EN ISO 5165
Contenido en cenizas sulfatadas	% (m/m)	0,02	-	ISO 3987
Contenido en agua	mg/ kg	500	-	EN ISO 12937

Ensayos	Unidades	Límite superior	Límite inferior	Método
Contaminación total	mg/ kg	24	-	EN 12662
Corrosión de la tira de cobre	Clasificación	Clase 1		EN ISO 2160
Estabilidad a la oxidación	h	-	6,0	EN 14112
Índice de acidez	mg KOH/ g	0,50	-	EN 14104
Índice de yodo	g I <sub>2</sub> / 100 g	120 (140) <sup>a</sup>	-	EN 14111
Éster metílico de ácido linolénico	% (m/ m)	12,0	-	EN 14103
Ésteres metílicos poliinsaturados	% (m/ m)	1	-	-
Contenido en metanol	% (m/ m)	0,20	-	EN 14110
Contenido en monoglicéridos	% (m/ m)	0,80	-	EN 14105
Contenido en diglicéridos	% (m/ m)	0,20	-	EN 14105
Contenido en triglicéridos	% (m/ m)	0,20	-	EN 14105

Ensayos	Unidades	Límite superior	Límite inferior	Método
Glicerina libre	% (m/ m)	0,02	-	EN 14105
Glicerina total	% (m/ m)	0,25	-	EN 14105
Metales del grupo I (Na + K)	mg/ kg	5,0	-	EN 14538
Metales del grupo II (Ca + Mg)	mg/ kg	5,0	-	EN 14538
Contenido en fósforo	mg/ kg	4,0	-	EN 14107
Punto de obstrucción de filtro en frío (POFF)	°C	-	-	EN 116 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> En España el límite es 140 g I<sub>2</sub>/ 100 g debido a la naturaleza de los aceites vegetales disponibles en esta región.

<sup>b</sup> Para propiedades dependientes de las condiciones climatológicas, se dan diferentes opciones en función de la estación y del país.

### 3.3. Producción de biodiésel: Formación de glicerina

La síntesis de biodiésel se describe desde el punto de vista químico como la transesterificación de triglicéridos en alquil-ésteres mediante el empleo de un alcohol primario. La relación estequiométrica entre los triglicéridos y el alcohol es 1/3 , y en la reacción se producen 3 mol de alquil-ésteres a partir de 1 mol de triglicéridos. Estos triglicéridos se van convirtiendo a través de diferentes intermedios en diglicéridos, monoglicéridos y, finalmente, en glicerina mediante reacciones reversibles y consecutivas, tal y como se muestra a continuación (Darnoko et al., 2000; Santori et al., 2012)



Las reacciones tienen lugar en serie para los triglicéridos y en paralelo para el alcohol. Cuando los reactivos son inmiscibles o parcialmente miscibles, el carácter paralelo de las tres reacciones es evidente en los primeros minutos, cuando las limitaciones a la transferencia de materia son un factor importante en la reacción (Ataya et al., 2006). Para evitar que estas limitaciones afecten a la velocidad de la reacción, ésta se lleva a cabo con altas velocidades de agitación. Después de los primeros minutos, cobra importancia el carácter de reacción en serie (Meher et al., 2006). En las tres reacciones los ésteres aumentan la miscibilidad entre los componentes de la mezcla de reacción, actuando como disolventes para el alcohol y los diglicéridos.

La transesterificación tiene lugar, normalmente, en presencia de un catalizador ácido, básico o enzimático, aunque los dos primeros suelen ser

los mayoritarios. Los mecanismos a través de los que transcurre la reacción de transesterificación con catalizadores básicos y ácidos se muestran en la Figura 3.2 a y b. En esta Figura se puede observar la conversión de los triglicéridos en diglicéridos. Las reacciones siguientes, es decir, transformación de di y monoglicéridos, tienen lugar a través de mecanismos de reacción semejantes (Lee et al., 2009; Sagar et al., 2006).

El primer paso de la transesterificación con catalizadores básicos es la generación de un ion alcóxido ( $RO^-$ ) a través de la abstracción de un protón del alcohol por el catalizador básico. Después el ion alcóxido ataca a un carbonilo de la molécula de triglicérido para formar un ion intermedio (2) que posteriormente dará lugar al ion diglicérido y a la molécula de alquil-éster (3). Finalmente, el ion diglicérido reacciona con la base protonada del catalizador que genera una molécula de diglicérido y retorna al catalizador a su estado inicial (4). El diglicérido resultante puede reaccionar con otra molécula de alcohol comenzando de nuevo el ciclo catalítico (Lee et al., 2009). Las bases heterogéneas suelen seguir un mecanismo semejante, en donde el anion alcóxido ataca los sitios básicos del catalizador (elementos metálicos de los óxidos alcalinos) y reacciona con los triglicéridos de la fase líquida (Di Serio et al., 2006; Dossin et al., 2006 a y b).

En el mecanismo de la reacción catalizada por ácidos, la transesterificación comienza con la protonación del grupo carbonilo del triglicérido generando un carbocatión intermedio (Stoffel et al., 1959; Stoffel et al., 1998), que rápidamente se convierte en ácido carboxílico en presencia de agua (Narasimharao et al., 2007). Esta reacción secundaria reduce el rendimiento a biodiésel, por lo que la transesterificación ácida debe llevarse a cabo en ausencia de agua para minimizar la competencia de la formación paralela de ácido carboxílico (Lee et al., 2009).

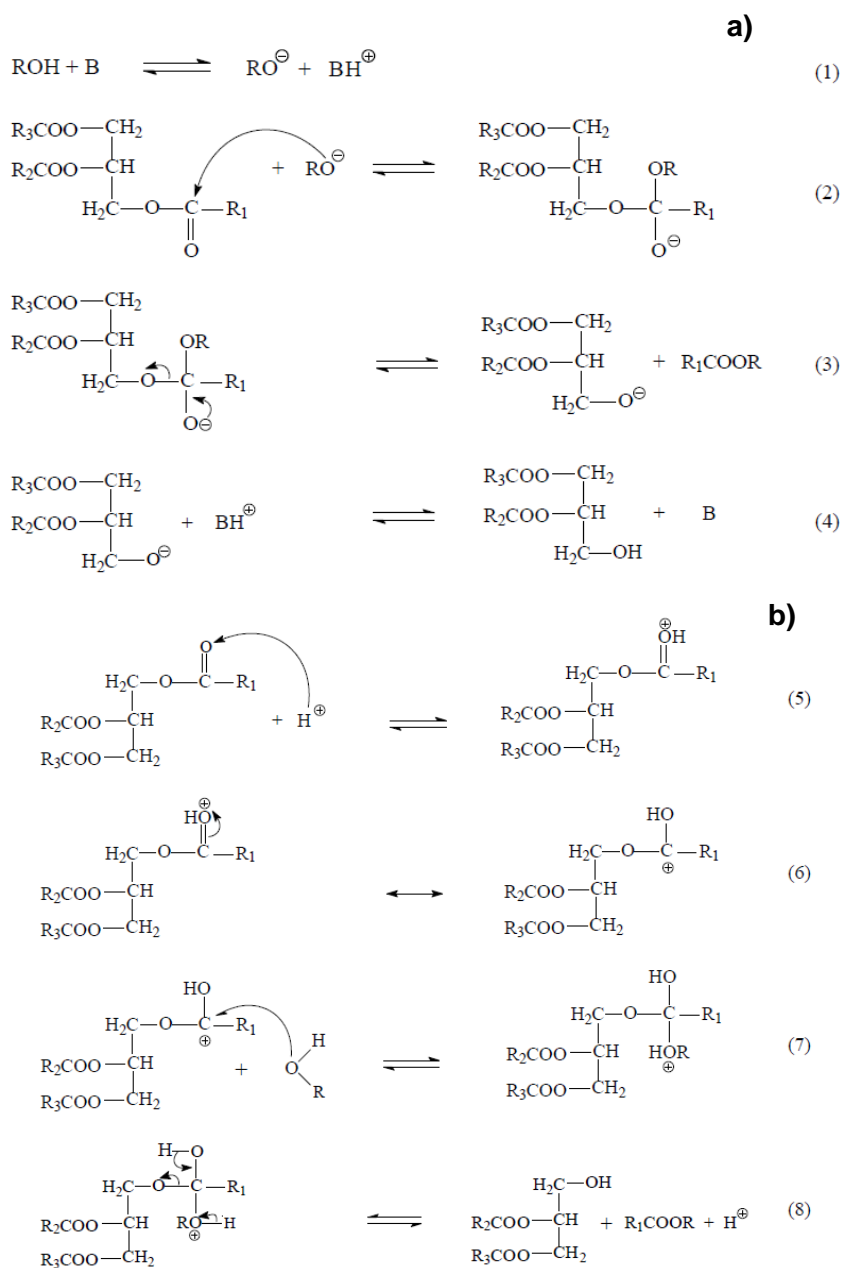


Figura 3.2. Mecanismo de transesterificación para obtener biodiésel a) con catalizadores básicos, b) con catalizadores ácidos

En el caso de los catalizadores básicos, los más investigados son NaOH, KOH, carbonatos (Arzamendi et al., 2008; Baroi et al., 2009), metóxido de sodio y potasio principalmente. Mientras que los catalizadores ácidos más habituales son  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , HCl,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  y ácidos sulfónicos (Fukuda et al., 2001). Muchos de estos catalizadores no se suelen emplear a escala industrial, donde generalmente se utilizan catalizadores básicos homogéneos con metanol (Marchetti et al., 2007; Demirbas et al., 2007) ya que éstos presentan, por ejemplo, velocidades de reacción elevadas, bajo coste, altos rendimientos, permiten trabajar a temperaturas menores, el exceso de alcohol necesario es bajo y no se producen intermedios corrosivos (que es la principal desventaja de los catalizadores ácidos). Los catalizadores ácidos operan a pH bajos, con una gran relación alcohol/ triglicérido (20-300:1) y a elevadas temperaturas (150-250 °C); a pesar de estas condiciones severas pueden requerirse hasta 50 h para alcanzar la conversión total. Por otro lado, en el caso de la catálisis básica la relación alcohol/ triglicérido es 5-15:1 y las temperaturas de reacción varían entre 60 y 75 °C para alcanzar el 90 % de conversión tras 2-6 h de reacción, según el catalizador (Lee et al., 2009).

Entre los alcoholes primarios, el más habitual para la fabricación de biodiésel es el metanol como ya se ha comentado. Esto es debido a su elevada reactividad (tiene la cadena más corta y es el más polar) y es el más barato en la mayor parte de los países. Además, el metanol tiene un punto de ebullición muy bajo que permite separarlo de la glicerina con relativa facilidad (Knothe et al., 2005).

En la Figura 3.3 se muestra el esquema de un proceso homogéneo de producción de biodiésel.



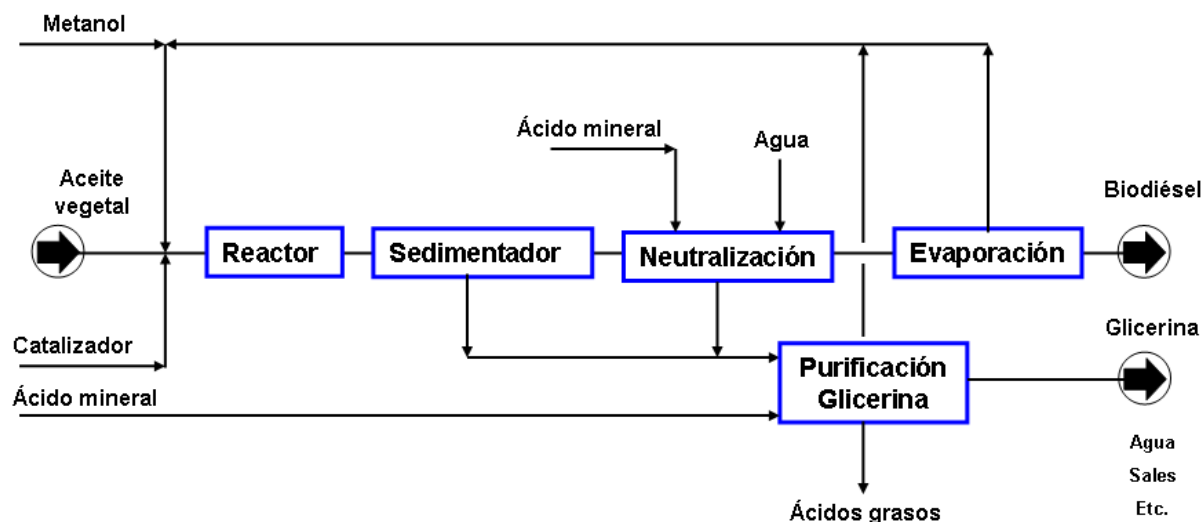


Figura 3.3. Proceso homogéneo de producción de biodiésel

Como se ha comentado anteriormente, la reacción de transesterificación genera glicerina como subproducto (Yong et al., 2001). La pureza y las características de la glicerina obtenida de la reacción de transesterificación de triglicéridos depende de las características propias del proceso, como el tipo de catalizador, el exceso de alcohol y la conversión de reacción (Bournay et al., 2005). La cantidad de glicerina cruda que se obtiene como subproducto puede variar entre un 85 y un 98 wt%, mientras que el resto de compuestos son alcohol, agua, residuos del catalizador y ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos o sales de ácidos grasos (jabones) (Wolfson et al., 2009). Así, es necesario someterla a procesos de purificación antes de emplearla como materia prima para posteriores aplicaciones en la mayor parte de los casos. Algunos de estos procesos pueden incluir tratamientos químicos, cristalización, filtración convencional, microfiltración, ultrafiltración con membranas poliméricas, tratamiento con resinas de intercambio iónico,

electrodíálisis y destilación a vacío. La combinación de dos o más de estas técnicas permite obtener una glicerina de elevada pureza (Buenemann et al., 1991).

La producción comercial de grasas y aceites ha aumentado rápidamente durante el último siglo a nivel mundial, principalmente en las últimas tres décadas. Mientras que en 1970 la producción total de grasas y aceites era de 40 MTm, este valor aumentó a 144 MTm en 2005 y se espera que alcance 200 MTm en el año 2015. Sin embargo, solo una pequeña parte de este material se transforma en la industria química: en torno a un 81 % de la producción mundial de aceite se usa para la industria alimentaria, un 14 % en la industria química y un 7 % como alimento. Hoy en día, más de 20 MTm anuales de grasas y aceites se procesan químicamente, dando lugar a grandes cantidades de glicerina (Behr et al., 2008).

Además, el aumento en el empleo de combustibles renovables ha coincidido con este incremento en la fabricación de grasas y aceites. El biodiésel se ha instaurado como combustible en Estados Unidos y Europa, siendo 6 MTm la producción de la UE en 2006 y, en torno a 12 MTm en 2010 (Katryniok y col., 2010).

Esta situación influye notablemente en el mercado de la glicerina. Antes de comenzar la producción de biodiésel, el mercado europeo de glicerina estaba en torno a  $25 \cdot 10^4$  y  $4 \cdot 10^5$  Tm al año, mientras que en 2010 se ha incorporado 1,2 MT anuales de glicerina adicional. Esta situación influye en el precio de la glicerina, que entre los años 2000 y 2003 oscilaba entre 1000 y 1300 €/ Tm y del 2004 al 2006 disminuyó de 500 a 700 €/ Tm (Knothe y col., 2010).

## 4. GLICERINA

### 4.1. Generalidades

El propanotriol, glicerol o glicerina ( $C_3H_8O_3$ ) es un alcohol con tres grupos hidroxilos. Es un compuesto muy abundante en la naturaleza ya que es el componente estructural de muchos lípidos. Además, es uno de los principales solutos compatibles (compuestos orgánicos de bajo peso molecular que mantienen el equilibrio osmótico sin interferir con el metabolismo celular) (Wang et al., 2001). Debido a su gran presencia en la naturaleza, muchos microorganismos emplean la glicerina como única fuente de carbono y energía (Solomon et al., 1995, Barbirato and Bories, 1997 y Menzel et al., 1997).

Se presenta en forma de líquido a una temperatura ambiental de 25 ° C y es higroscópico e inodoro. Posee un coeficiente de viscosidad alto y tiene un sabor dulce como otros polialcoholes.

Sus propiedades fisicoquímicas principales se muestran en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Principales propiedades fisicoquímicas de la glicerina (ACI Science)

Fórmula molecular	$C_3H_8O_3$
Peso molecular	715 g/ L
Solubilidad (pH 1-10, 25 °C)	92,09 g/ mol
Presión de vapor (25 °C)	3,1E-7 atm
Densidad (20 °C, 1 atm)	1,297 g/ cm <sup>3</sup>
Volumen molar (20 °C, 1 atm)	70,9 cm <sup>3</sup> / mol
Temperatura de ebullición (1 atm)	290 °C
Entalpía de vaporización (1 atm)	61,42 kJ/ mol
Punto Flash (1 atm)	160
Viscosidad (20 °C)	1,41 Pa·s

#### 4.2. Aprovechamiento de la glicerina

La glicerina es un compuesto no tóxico, no irritante y biodegradable, con una alta estabilidad y compatible con muchas otras sustancias. Todas estas cualidades permiten emplearla como humectante, plastificante, emoliente, espesante, medio de dispersión, lubricante, edulcorante, anticongelante o para tratamientos corporales (Ash et al., 2004). Además, los derivados de la glicerina como los ésteres de glicerina se usan en numerosas industrias.

La glicerina también se emplea como materia prima en diferentes procesos de síntesis química. Por ejemplo, se puede utilizar en la producción de dendrímeros, poliéteres y poliésteres ramificados con elevada área superficial y numerosos grupos funcionales (Haag et al., 2000). Por otro lado, la glicerina puede hidrogenarse a propilenglicol, principalmente a 1,3-propanodiol, que se emplea en la síntesis de poliésteres (Kusunoki et al., 2005). Además, la oxidación catalítica de la glicerina da lugar a la formación de numerosos compuestos importantes como la dihidroxiacetona y los gliceraldehídos (Demirel-Gulen et al., 2005).

Sin embargo, en las aplicaciones anteriores es necesario emplear una glicerina refinada y de elevada pureza. Además, en el caso de que se vaya a emplear en alimentación, cosmética o farmacia por ejemplo, son necesarias aún más etapas de purificación como blanqueamiento, desodorización y eliminación de impurezas con resinas de intercambio iónico.

La glicerina también puede emplearse como un disolvente versátil en una gran variedad de reacciones orgánicas catalíticas y no catalíticas, como la reducción catalítica del estireno y la reacción de Heck entre el yodobenceno y el butil-acrilato, dando lugar a elevadas conversiones y selectividades (Wolfson et al., 2007 a y b).

A continuación se detallan algunos de estos métodos de aprovechamiento de la glicerina.

### *4.2.1. Oxidación selectiva*

Se considera que todos los derivados obtenidos por la oxidación de la glicerina tienen un valor práctico; sin embargo, el hecho de que todos sus grupos alcohólicos tengan prácticamente la misma reactividad dificulta la oxidación selectiva (McMorn et al., 1999). La oxidación de los grupos hidroxilo primarios da lugar al ácido glicérico y, posteriormente, al ácido tartrónico, ambos comerciales. Por otro lado, la oxidación de los grupos secundarios produce dihidroxiacetona (DHA), mientras que la oxidación de los tres grupos da lugar al ácido cetomalónico (Pagliaro et al., 2007). En la Figura 4.1 se muestra un esquema del proceso de oxidación de la glicerina.

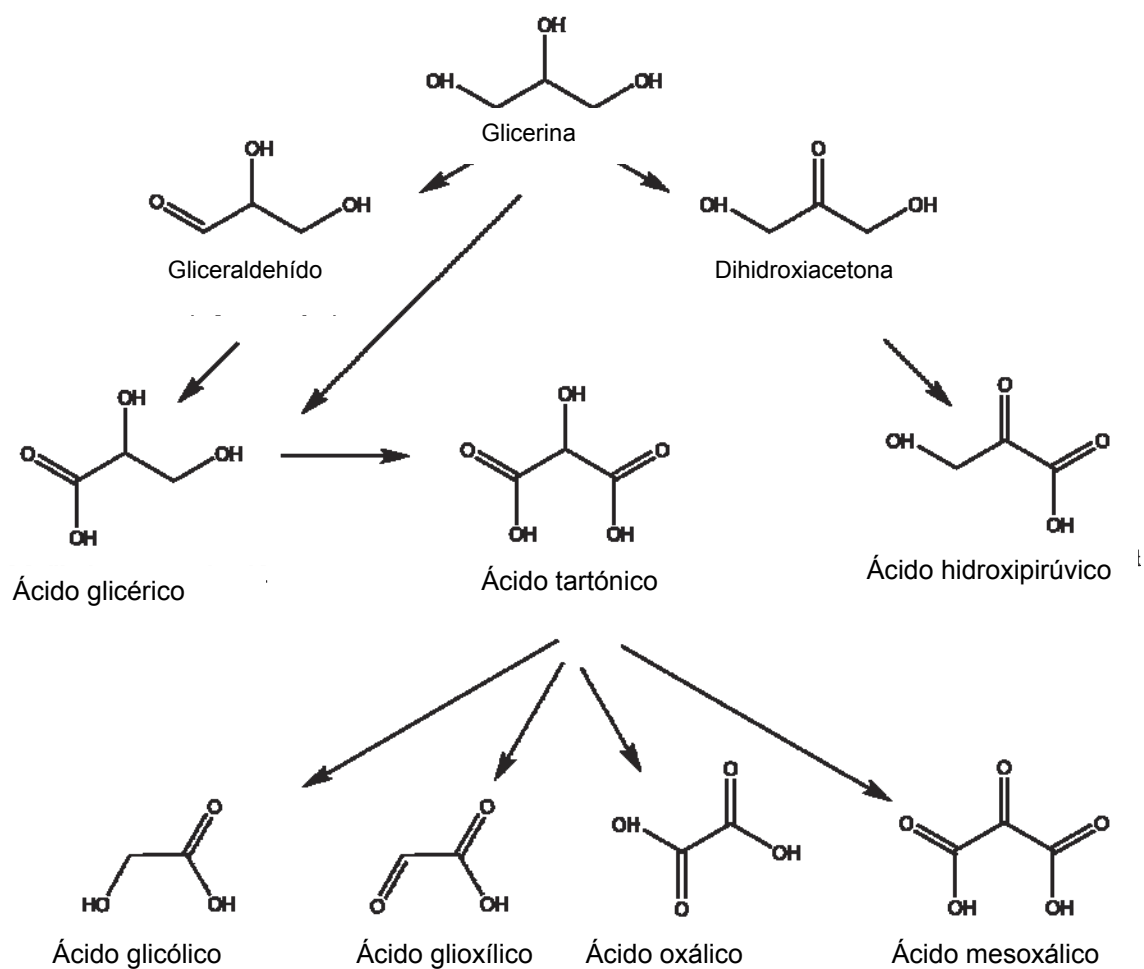


Figura 4.1. Productos de oxidación de la glicerina (Demirel-Gülen et al., 2005)

#### 4.2.2. Eterificación

Dentro de estos procesos se pueden encontrar varias vías de aprovechamiento de la glicerina:

1) Oligomerización: Las moléculas de glicerina se unen entre sí formando compuestos lineales o cíclicos dando lugar a los poligliceroles en presencia de un catalizador básico. Estos poligliceroles están ganando gran interés en aplicaciones cosméticas, aditivos alimentarios o lubricantes (Barrault et al., 2005). En la Figura 4.2 se muestra un esquema de la reacción.

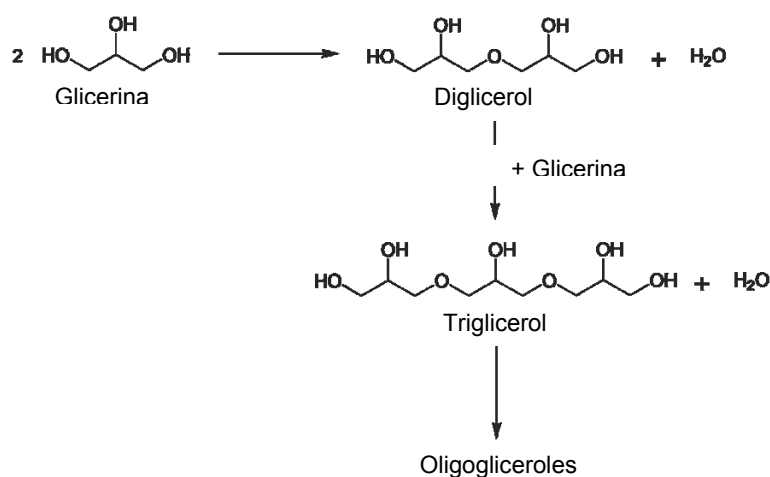


Figura 4.2. Síntesis de poligliceroles por deshidratación intramolecular de las unidades de glicerina (Behr et al., 2008)

2) Alquiléteres de glicerina: Pueden sintetizarse mediante la adición de alquenos, como el isobuteno, o de un alcohol, como el tert-butanol. Las aplicaciones más habituales de estos compuestos son como aditivos para



combustibles ya que la glicerina no se puede añadir directamente al combustible porque a elevadas temperaturas polimeriza y podría colapsar el motor; además se oxida parcialmente a la tóxica acroleína. Por otro lado, las moléculas oxigenadas como los glicerol-terciaributil éteres (GTBE), son unos aditivos excelentes con un gran potencial para los carburantes diésel y biodiésel. Con el objetivo de sustituir el MTBE que es tóxico, se está llevando a cabo actualmente en Europa y en EEUU la optimización de las fórmulas de los éteres de glicerina basado en los resultados de ensayos en motor. En ellos se ha demostrado que el dibutoxiglicerol es un excelente aditivo oxigenado (Spooner-Wyman et al., 2003).

Sin embargo, en función del alcohol empleado las propiedades de los productos pueden ser muy variadas. Algunas rutas se basan en la obtención de monoalquilglicerol éteres (MAGEs), que presentan actividad biológica como antiinflamatorios, antibacterianos, antifúngicos o propiedades antitumorales (Chalmers et al., 1996; Haynes et al., 1994; Mori et al., 1988)

3) Telómeros: Una forma eficaz de obtener éteres insaturados de glicerina es la telomerización de butadieno con glicerina catalizada por un metal de transición (Behr et al., 2003). Estos productos, al igual que otros éteres de glicerina, pueden emplearse como emulsionantes o surfactantes debido a su naturaleza anfifílica (un extremo hidrófilo y otro hidrófobo) tras la hidrogenación de los dobles enlaces. Además, estos monoéteres son poco tóxicos y biodegradables (Queste et al., 2007).

Esta reacción tiene lugar a temperaturas en torno a 80 °C con catalizadores de paladio o níquel (Behr et al., 2003, Behr et al., 2003b). En la Figura 4.3 se muestra un esquema de la reacción.

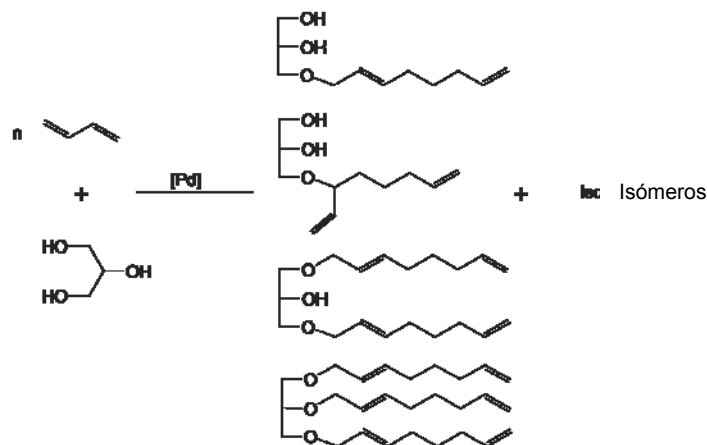


Figura 4.3. Esquema de la reacción de telomerización de la glicerina con butadieno (Behr et al., 2008)

#### 4.2.3. Hidrogenolisis

La hidrogenolisis consiste en la deshidrogenación y posterior deshidratación de la molécula de glicerina. Normalmente tiene lugar sobre un catalizador de Cr ( $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ ) a 200 °C y menos de 10 atm, seguido de una destilación reactiva (Dasari et al., 2005). La reacción transcurre por deshidrogenación del alcohol secundario en dos etapas. En la primera se forma dihidroxiacetona a presión atmosférica, mientras que la posterior deshidratación permite obtener propilenglicol a mucho menor coste que el obtenido del petróleo (Pagliaro et al., 2007).

La conversión de glicerina cruda en propilenglicol (1,2-propanodiol) permite obtener un producto anticongelante como resultado de la mezcla de reactivo y producto (70 % propilenglicol y 30 % glicerina). Por otro lado, la dihidroxiacetona es un importante monómero empleado para hacer polioles, lo que genera nuevas aplicaciones para los productos derivados de la glicerina. (Pagliaro et al., 2007)

Mediante la deshidrogenación también se puede obtener 1,3-propanodiol, que es un componente de polímeros con mayor valor que el 1,2-propanodiol. Para llevar a cabo este proceso se suelen emplear dos métodos: el proceso Shell, que emplea materias primas procedentes del petróleo, mediante la hidroformilación del óxido de etileno a 3-hidroxiopropanal y posterior hidrogenación a 1,3-propanodiol; y el proceso Degussa-DuPont basado en la hidratación de la acroleína a 3-hidroxiopropanal y posterior hidrogenación. Debido a que estos métodos necesitan elevadas presiones en la hidroformilación y en la hidrogenación, además de emplear disolventes aromáticos en el primer caso y presentar pérdidas de acroleína en el segundo, la obtención de 1,3-propanodiol a partir de la glicerina es un método muy interesante (Figura 4.4.)

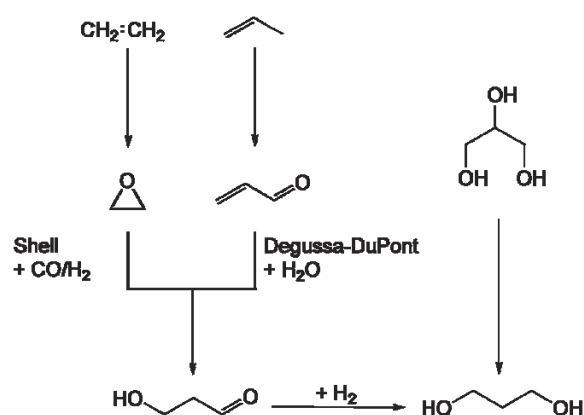


Figura 4.4. Comparación de los métodos habituales para obtener 1,3-propanodiol y a partir de glicerina (Behr et al., 2008)

#### 4.2.4. Deshidratación

Mediante la deshidratación de la glicerina en presencia de catalizadores ácidos heterogéneos se puede obtener la acroleína. La acroleína es un intermedio ampliamente empleado en la industria química para la producción de ésteres acrílicos, polímeros absorbentes y detergentes (Girke et al., 1995). Recientemente se ha estudiado el empleo de agua sub y supercrítica como medio de reacción, sin embargo los resultados obtenidos no son satisfactorios desde el punto de vista económico (Ott et al., 2006).

El método habitual de obtención de acroleína es empleando propeno como materia prima, donde éste se oxida en presencia de un catalizador ácido metálico a temperaturas elevadas (300 °C) (Carrazán et al., 2006). En la Figura 4.5 se muestra una comparación de ambas rutas.

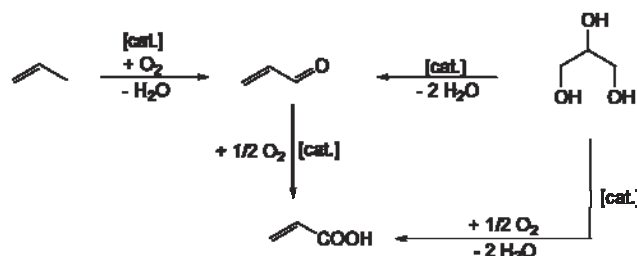


Figura 4.5. Comparación de la obtención de acroleína a partir de propeno y glicerina (Behr et al., 2008)

#### 4.2.5. Reformado

Es uno de los procesos más interesantes desde el punto de vista industrial y de innovación. En él, la glicerina en fase acuosa se convierte en hidrógeno y monóxido de carbono (gas de síntesis) en condiciones relativamente suaves (225-300 °C) en presencia de un catalizador de platino (Soares et al., 2006).

#### 4.2.6. Fermentación

Mediante este proceso la glicerina se transforma en 1,3-propanodiol. Para llevar a cabo esta fermentación se emplean bacterias de distintos tipos, por ejemplo *Citrobacter*, *Enterobacter*, *Ilyobacter*, *Klebsiella*, *Lactobacillus*, *Pelobacter* y *Clostridium* (Lin et al., 2005).

La transformación se lleva a cabo en dos etapas. Este proceso biológico tiene una baja eficiencia metabólica y es necesario emplear glicerina muy pura por lo que encarece el proceso (Biebl et al., 1999).

#### 4.2.7. Carbonatación

El carbonato de glicerina (4-hidroximetil-1,3-dioxolan-2-ona) es un material con gran potencial como componente de membranas de separación de gases, disolvente para muchos tipos de materiales y biolubricante.

El carbonato de glicerina es una fuente de materiales poliméricos como el glicidol. Es un componente de las resinas epoxi y de los poliuretanos (Rokicki et al., 2005); su alta funcionalidad y su reactividad da lugar a numerosos derivados que se emplean en la industria cosmética y farmacéutica. Por otro lado, el carbonato de glicerina y sus ésteres son

derivados muy interesantes ya que pueden emplearse como disolventes para muchas aplicaciones como por ejemplo colorantes o barnices (Pagliaro et al., 2007).

La síntesis del carbonato de glicerina es una reacción que transcurre en varias etapas. En la primera, el óxido de etileno reacciona con el dióxido de carbono obteniendo el carbonato de etileno cíclico. Éste, posteriormente, reacciona con la glicerina para obtener el carbonato de glicerina y etilenglicol (Figura 4.6 a). También puede obtenerse el carbonato si reacciona la glicerina directamente con el dióxido de carbono, lo cual es más ventajoso económicamente (Figura 4.6 b).

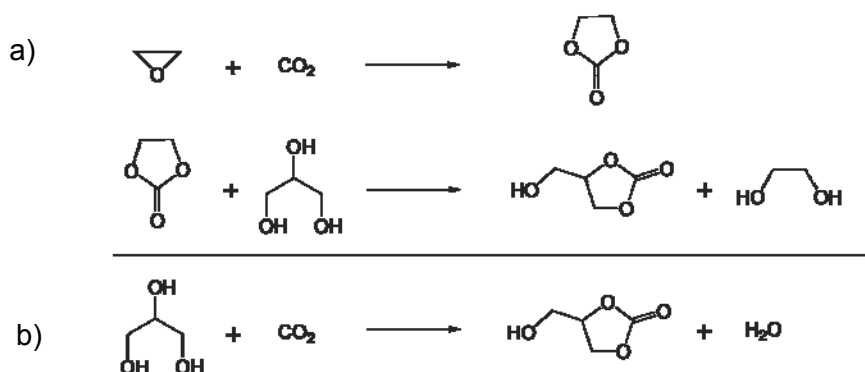


Figura 4.6. Transformación de glicerina en carbonato de glicerina (Behr et al., 2008)

#### 4.2.8. Acetilación

Numerosos acetales pueden emplearse como aceleradores de la ignición y aditivos antidetonantes en los motores de gasolina y diésel, disminuyendo además la emisión de partículas de forma comparable al GTBE. Por otro lado, los acetales pueden usarse como aditivos de olor o sabor (Climent et al., 2004; Climent et al., 2006) y como base de surfactantes (Piasecki et al., 1997).

Los acetales se obtienen mediante una reacción entre la glicerina y varios aldehídos o cetonas dando lugar a ciclos de cinco o seis anillos, normalmente con un catalizador heterogéneo ácido (Climent et al., 2004) (Figura 4.7.)



Figura 4.7. Estructura general de los acetales (R=H, cadena alquílica) (Behr et al., 2008)

#### 4.2.9. Obtención de epóxidos

Solvay ha desarrollado un método para obtener epíclorhidrina a partir de glicerina (Figura 4.4.). Este proceso está dividido en dos etapas principales: la primera consiste en la cloración de la glicerina con cloruro de hidrógeno anhidro para obtener 1,3-dicloropropan-2-ol a 110 °C (Behr et al., 2008). El segundo paso implica la formación del epóxido por adición de hidróxido de sodio obteniendo la epíclorhidrina.

Este método presenta numerosas ventajas comparado con el habitual, en el que se parte de propeno, ya que se trata de una materia prima renovable y el consumo de agua es bajo. Además, los residuos clorados son mucho menores y es más barato ya que emplea HCl como agente clorante ((Behr et al., 2008).

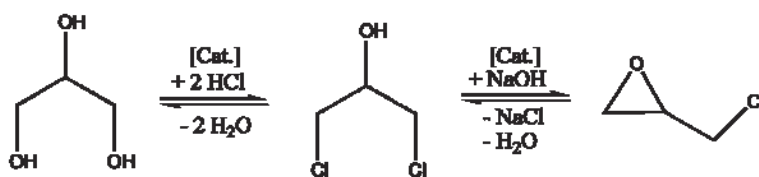


Figura 4.4. Conversión de glicerina a epiclorhidrina (Behr et al., 2008)



## 5. BIBLIOGRAFÍA

Achten WMJ, Verchit L, Mathijs Franken YJ, Singh E, Aerts VP, Muys RB. *Jatropha* bio-diesel production and use. *Biomass Bioenerg.* 32 (12): 1063-1084 (2008).

Adi Wolfson, Gustavo Litvak, Christina Dlugy, Yoram Shotland, Dorith Tavor. Employing crude glycerol from biodiesel production as an alternative green reaction medium. *Ind Crop Prod.* 30(1): 78-81 (2009)

Ahmad AL, Mat Yasin NH, Derek CJC, Lim JK. Microalgae as a sustainable energy source for biodiesel production: a review. *Renew Sustain Energy Rev.* 15 (1): 584-593 (2011).

Arzamendi G, Arguinarena E, Campo I, Zabala S, Gandia LM. Alkaline and alkaline-earth metals compounds as catalysts for the methanolysis of sunflower oil. *Catal Today.* 133-135: 305-313 (2008).

Ash M, Ash I. *Handbook of Preservatives.* Synapse Info. Resources, USA (2004)

Atabani AE, Silitonga AS, Badruddina IA, Mahlia TMI, Masjuki HH, Mekhilef S. A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics. *Renew Sustain Energy Rev.* 16(4): 2070-2093 (2012).

Atadashi IM, Aroua MK, Aziz AA. High quality biodiesel and its diesel engine application: a review. *Renew Sustain Energy Rev.* 14 (7): 1999-2008 (2010).

Ataya F, Dube MA, Ternan M. Single-phase and two-phase base-catalyzed transesterification of canola oil to fatty acid methyl esters at ambient conditions. *Ind Eng Chem Res.* 45: 5411-5417 (2006).

Barbirato F, Bories A. Relationship between the physiology of *Enterobacter agglomerans* CNCM 1210 grown anaerobically on glycerol and the culture conditions. *Res Microbiol.* 148: 475-484 (1997)

Barbirato F, Soucaille P, Bories A. Physiologic mechanisms involved in accumulation of 3-hydroxypropionaldehyde during fermentation of glycerol by *Enterobacter agglomerans*. *Appl Env Microbiol.* 62: 4405-4409 (1996)

Baroi C, Yanful EK, Bergougrou MA. Biodiesel production from *Jatropha curcas* oil using potassium carbonate as an unsupported catalyst. *Int. J Chem Reactor Eng.* 7: A72 (2009)

Barrault J, Jerome F, Pouilloux Y. *Lipid Technol.* 17:131-135 (2005).

Behr A, Eilting J, Irawadi K, Leschinski J, Lindner F. Improved utilisation of renewable resources: New important derivatives of glycerol. *Green Chem.* 10: 13-30 (2008)

Behr A, Urschey M, Brehme VA. Aqueous biphasic catalysis as a powerful tool for catalyst recycling in telomerization and hydrogenation chemistry. *Green Chem.* 5: 198-204 (2003).

Behr A, Urschey M. Highly Selective Biphasic Telomerization of Butadiene with Glycols: Scope and Limitations. *Adv Synth Catal.* 345: 1242-1246 (2003).

Behrendt F, Neubauer Y, Oevermann M, Wilmes B, Zobel N. Direct Liquefaction of Biomass. *Chem Eng Technol.*, 31: 667-677 (2008).

Biebl H, Menzel K, Zeng AP, Deckwer WD. Appl Mech Rev. 52: 289 (1999)

Bioconversion blog. <http://bioconversion.blogspot.com.es/> (Abril 2013)

biopact.com (Abril 2013)

Bridgwater AV. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. Chem Eng. J. 91: 87-102 (2003).

Buenemann T, Oudejans JC, Gamba P, Rampi A. Process for purifying crude glycerol. US Patent 4990695 (1991)

Carlson TR, Vispute TP, Huber GW. Green Gasoline by Catalytic Fast Pyrolysis of Solid Biomass Derived Compounds. Chem Sus Chem. 1: 397-400 (2008).

Carrazán SRG, Martín C, Mateos R, Rives V. Influence of the active phase structure Bi-Mo-Ti-O in the selective oxidation of propene. Catal Today. 112: 121-125 (2006)

Catalyzing cleantech in India. Emerging biofuels session. @Reaction (2012).

Chalmers W, Wood AC, Shaw AJ, Majnarich JJ. US Pat. 32946391966 (1996)

Chhedha JN, Huber GW, Dumesic JA. Liquid-Phase Catalytic Processing of Biomass-Derived Oxygenated Hydrocarbons to Fuels and Chemicals. Angew Chem Int. 46: 7164-7183 (2007).

Climent MJ, Corma A, Velty A. Synthesis of hyacinth, vanilla, and blossom orange fragrances: the benefit of using zeolites and delaminated zeolites as catalysts. Appl Catal. A. 263: 155-161 (2004).

Climent MJ, Velty A, Corma A. Design of a solid catalyst for the synthesis of a molecule with blossom orange scent. *Green Chem.* 4: 565-569 (2002).

Crocker M. *Thermochemical Conversion of Biomass to Liquid Fuels and Chemicals*. Royal Society of Chemistry (2011).

Czernik S, Maggi R, Peacocke GVC. *Fast Pyrolysis of Biomass: A Handbook*, Vol. 2, A. Ed. Bridgwater V, CPL Press, Newbury, Reino Unido (2008).

Darnoko, D.; Cheryan, M. Kinetics of palm oil transesterification in a batch reactor. *J Am Oil Chem Soc.* 77: 1263-1267 (2000).

Dasari M, Kiatsimkul P, Sutterlin W, Suppes GJ. Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol. *Appl Catal A Gen.* 281: 225 (2005).

Demirbaş A. *Biodiesel: A realistic fuel alternative for diesel engines*. Springer. Londres (2008)

Demirbas A. *Biofuels: Securing the Planet's Future Energy Needs*. Energy and Technology, Springer-Verlag Londres (2009)

Demirbas A. Progress and recent trends in biofuels. *Prog Energy Combust Sci.* 33: 1-18 (2007)

Demirel-Gülen S, Lucas M, Claus P. Liquid phase oxidation of glycerol over carbon supported gold catalysts. *Catal Today.* 102-103: 166-172 (2005).

Di Serio M, Tesser R, Pengmei L, Santacesaria E. *Energ Fuel.* 22: 207 (2008).

Directiva 2009/28/CE de 25 de junio de 2009

Dossin TF, Reyniers MF, Berger RJ, Marin GB. Simulation of heterogeneously MgO-catalyzed transesterification for fine-chemical and biodiesel industrial production. *Appl Catal B Env.* 67: 136-148 (2006).

Dossin TF, Reyniers MF, Marin GB. Kinetics of heterogeneously MgO-catalyzed transesterification. *Appl Catal B Env.* 61: 35-45 (2006).

Elliot DC, Beckman D, Bridgewater AV, Diebold JP, Gevert SB, Solantausta Y. Developments in direct thermochemical liquefaction of biomass: 1983-1990. *Energy Fuel.* 5: 399-410 (1991).

Elliott DC. Historical Developments in Hydroprocessing Bio-oils. *Energy Fuel.* 21: 1792-1815 (2007).

EN 14214, Combustibles de automoción. Ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME) para motores diesel. Requisitos y métodos de ensayo (2009).

Fazal MA, Haseeb ASMA, Masjuki HH. Biodiesel feasibility study: an evaluation of material compatibility; performance; emission and engine durability. *Renew Sustain Energy Rev.* 15 (2): 1314-1324 (2011).

Fukuda H, Kondo A, Noda H. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. *J Biosci Bioeng.* 92: 405-416 (2001)

Girke W, Klenk H, Arntz D, Haas T, Neher A. Process for the production of acrolein. US Patent 5387720. (1995)

Haag R, Sunder A, Stumbe JF. An approach to glycerol dendrimers and pseudo-dendritic polyglycerols. *JACS.* 122: 2954-2955 (2000)

Haynes MP, Buckley HR, Higgins ML, Pieringer RA. Synergism between the antifungal agents amphotericin B and alkyl glycerol ethers. *Antimicrob. Agents Chemother.* 38: 1523-1529 (1994)

Hoekmana SK, Brocha A, Robbinsa C, Cenicerosa E, Natarajanb M. Review of biodiesel composition, properties, and specifications *Renew Sustain Energy Rev.* 16: 143-169 (2012).

Holmgren J, Marinangeli R, Marker T, McCall M, Petri J, Czernik S, Elliott D, Shonnard D. *Hydrocarbon Eng.* 12: 75 (2007).

<http://www.sankey-diagrams.com/tag/energy/> (Abril 2013)

Huber GW. National Science Foundation, Breaking the Chemical and Engineering Barriers to Lignocellulosic Biofuels: Next Generation Hydrocarbon Bio-refineries. University of Massachusetts Amherst, Washington, D.C. (2008).

Janaun J, Ellis N. Perspectives on biodiesel as a sustainable fuel. *Renew Sustain Energy Rev.* 14 (4): 1312-1320 (2010).

Juan JC, Kartika DA, Wu TY, Hin TY. Biodiesel production from jatropha oil by catalytic and non-catalytic approaches: an overview. *Bioresour. Technol.* 102 (2): 452-460 (2011).

Kafuku G, Mbarawa M. Biodiesel production from Croton megalocarpus oil and its process optimization. *Fuel.* 89: 2556-2560 (2010).

Kalnes T, Marker T, Shonnard DR. Green diesel: a second generation biofuel. *Int J Chem Reactor Eng.* 5 (1) (2007).

Karmakar A, Karmakar S, Mukherjee S. Properties of various plants and animals feedstocks for biodiesel production. *Bioresour Technol.* 101 (19): 7201-7210 (2010).

Karmee SK, Chadha A. Preparation of biodiesel from crude oil of *Pongamia pinnata*. *Bioresour. Technol.* 96 (13): 1425-1429 (2005).

Katryniok B, Paul S, Bellière-Baca V, Reye P, Dumeignil F. Glycerol dehydration to acrolein in the context of new uses of glycerol. *Green Chem.* 12: 2079-2098 (2010)

Knothe G, Krahl J, Gerpen J V. *The Biodiesel Handbook*. Ed. AOCS Press: Champaign, IL, USA., 2<sup>a</sup> Ed.(2010)

Kusunoki Y, Miyazawa T, Kunimori K, Tomishige K. Highly active metal-acid bifunctional catalyst system for hydrogenolysis of glycerol under mild reaction conditions. *Catal Commun.* 6: 645-649 (2005)

Lee DW, Park YM, Lee KY. Heterogeneous base catalysts for transesterification in biodiesel synthesis. *Catal Surv Asia.* 13: 63-67 (2009).

Lim S, Teong LK. Recent trends, opportunities and challenges of biodiesel in Malaysia: an overview. *Renew Sustain Energy Rev.* 14 (3): 938-954 (2010).

Lin L, Cunshan Z, Vittayapadung S, Xiangqian S, Mingdong D. Opportunities and challenges for biodiesel fuel. *Appl Energy.* 88 (4): 1020-1031 (2011).

Lin R, Liu H, Hao J, Cheng K, Liu D. Enhancement of 1,3-propanediol production by *Klebsiella pneumoniae* with fumarate addition. *Biotechnol Lett.* 27: 1755 (2005).

Mahanta P, Shrivastava A. Technology development of bio-diesel as an energy alternative. Available from: <http://www.newagepublishers.com/samplechapter/001305.pdf>; (Abril 2013)

Maher KD, Bressler DC. Pyrolysis of triglyceride materials for the production of renewable fuels and chemicals. *Bioresource Technol.* 98: 2351-2368 (2007).

Maki-Arvela P, Kubickova I, Snare M, Eranen K, Murzin DY. Catalytic Deoxygenation of Fatty Acids and Their Derivatives. *Energy Fuel*. 21: 30-41 (2007).

Marchetti JM, Miguel VU, Errazu AF. Possible methods for biodiesel production. *Renew Sust Energy Rev*. 11: 1300-1311 (2007).

Masjuki HH. Biofuel engine: a new challenge. Inaugural lecture. Malaysia: University of Malaya (2010).

McMorn P, Roberts G, Hutchings GJ. Oxidation of glycerol with hydrogen peroxide using silicalite and aluminophosphate catalysts. *Catal Lett*. 63: 193 (1999)

Meher LC, Vidya Sagar D, Naik SN. Technical aspects of biodiesel production by transesterification-a review. *Renew Sust Energy Rev*. 10: 248-268 (2006).

Menzel K, Zeng AP, Deckwer WD. Enzymatic evidence for an involvement of pyruvate dehydrogenase in the anaerobic glycerol metabolism of *Klebsiella pneumoniae*. *J Biotechnol*. 56 (2): 135-142 (1997)

Menzel K, Zeng AP, Deckwer WD. High concentration and productivity of 1,3-propanediol from continuous fermentation of glycerol by *Klebsiella pneumoniae*. *Enzyme Microb Technol*. 20 (2): 82-86 (1997)

Mikkonen S. Second-generation renewable diesel offers advantages. *Hydrocarbon Process, Int Ed*. 87: 63-66 (2008).

Montague L. Lignin Process Design Confirmation and Capital Cost Evaluation, Report No. NREL/SR-510-31579, National Renewable Energy Laboratory, Golden CO (2003).



Mori R, Kabata Y. Production of alkyl glyceryl ether. JP 63077833 (1988)

Narasimharao K, Lee A, Wilson K. Catalysts in Production of Biodiesel: A Review. J Biobased Mat Bioenergy 1:19-30 (2007)

National Academy of Sciences, National Academy of Engineering, National Research Council. Liquid Transportation Fuels from Coal and Biomass: Technological status, costs and environmental impacts, Washington DC, 2009

O. Kibazohi, R.S. Sangwan; Vegetable oil production potential from *Jatropha curcas*, *Croton megalocarpus*, *Aleurites moluccana*, *Moringa oleifera* and *Pachira glabra*: assessment of renewable energy resources for bio-energy production in Africa. Biomass Bioenergy, 35 (3) (2011), pp. 1352-1356.

ORDEN ITC/2877/2008, de 9 de octubre de 2008

Ott L, Bicker M, Vogel H. Catalytic dehydration of glycerol in sub- and supercritical water: a new chemical process for acrolein production. Green Chem. 8: 214 (2006)

Pagliaro M, Ciriminna R, Kimura H, Rossi M, Della Pina C. From Glycerol to Value-Added Products. Angew Chem Int Ed. 46 (24): 4434-4440, (2007)

Physical properties of glycerol and its Solutions. ACI Science. [http://www.aciscience.org/docs/Physical\\_properties\\_of\\_glycerine\\_and\\_its\\_solutions.pdf](http://www.aciscience.org/docs/Physical_properties_of_glycerine_and_its_solutions.pdf)

Piasecki A, Sokolowski A, Burczyk B, Kotlewska U. J Am Oil Chem. Soc. 74, 33-37 (1997).

Pinto AC, Guarieiro LLN, Rezende MJC, Ribeiro NM, Torres EA, Lopes WA. Biodiesel: an overview. J Braz Chem Soc. 16 (6b): 1313-1330 (2005).

Queste S, Michina Y, Dewilde A, Neueder R, Kunz W, Aubry JM. Thermophysical and bionotox properties of solvo-surfactants based on ethylene oxide, propylene oxide and glycerol. Green Chem. 9: 491-499 (2007).

Rashid U, Anwar F, Moser BR, Knothe G. Moringa oleifera oil: a possible source of biodiesel. Bioresour Technol. 99 (17): 8175-8179 (2008).

Rokicki G, Rakoczy P, Parzuchowski P, Sobiecki M. Hyperbranched aliphatic polyethers obtained from environmentally benign monomer: glycerol carbonate. Green Chem. 7: 529-539 (2005)

Rosillo-Calle FSV, Bajay HR. Industrial Uses of Biomass Energy: The Example of Brazil, Taylor and Francis, Nueva York, 2002

Santori G, Di Nicola G, Moglie M, Polonara F. A review analyzing the industrial biodiesel production practice starting from vegetable oil Refining. Appl Energ. 92: 109-132 (2012).

Satyanarayana M, Muraleedharan C. A comparative study of vegetable oil methyl esters (biodiesels). Energy. 36 (4): 2129-2137 (2010).

Schuchardt U, Serchelia R, Vargas RM. Transesterification of Vegetable Oils: a Review. J Braz Chem Soc. 9: 199-210 (1998)

Shahid EM, Jamal J. Production of biodiesel: a technical review. Renew. Sustain. Energy Rev. 15 (9): 4732-4745 (2011).

Silitonga AS, Atabani AE, Mahlia TMI, Masjuki HH, Badruddin IA, Mekhilef S. A review on prospect of *Jatropha curcas* for biodiesel in Indonesia. Renew. Sustain. Energy Rev. 15: 3733-3756 (2011).

Singh SP, Singh D. Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: a review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 14 (1): 200-216 (2010).

Soares RR, Simonetti DA, Dumesic JA. Glycerol as a Source for Fuels and Chemicals by Low-Temperature Catalytic Processing. *Angew Chem Int Ed.* 45: 3982-3985 (2006)

Solomon BO, Zeng AP, Biebl H, Schlieker H, Posten C, Deckwer WD. Comparison of the energetic efficiencies of hydrogen and oxychemicals formation in *Klebsiella pneumoniae* and *Clostridium butyricum* during anaerobic growth on glycerol. *J Biotechnol.* 39: 107-117 (1995)

Spooner-Wyman J, Appleby DB. Heavy-Duty Diesel Emissions Characteristics of Glycerol Ethers. 25<sup>th</sup> Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals, Breckenridge, Colorado (2003)

Srokol Z, Bouche AG, van Estrik A, Strik RCJ, Maschmeyer T, Peters JA. Hydrothermal upgrading of biomass to biofuel; studies on some monosaccharide model compounds. *Carb Res.*, 339: 1717-1726 (2004).

Stoffel W, Chu F, Ahrens EH Jr. Analysis of Long-Chain Fatty Acids by Gas-Liquid Chromatography. Micromethod for Preparation of Methyl Esters. *Anal Chem.* 31: 307 (1959)

U.S. Energy Information Administration. Annual Energy Outlook 2011.

U.S. Energy Information Administration. Annual Energy Outlook 2013

Wang ZX, Zhuge J, Fang H, Prior BA. Glycerol production by microbial fermentation: a review. *Biotechnol Adv.* 19: 201-223 (2001)

West RM, Kunkes E, Simonetti DA, Dumesic JA. Catalytic conversion of biomass-derived carbohydrates to fuels and chemicals by formation and

## BIBLIOGRAFÍA

---

upgrading of mono-functional hydrocarbon intermediates. *Catal Today*.147: 115-125 (2009).

Wolfson A, Dlugy C, Shotland Y. Glycerol as a green solvent for high product yields and selectivities. *Environ Chem Lett*. 5: 67-71 (2007)

Wolfson A, Dlugy C. Palladium catalyzed Heck and Suzuki coupling in glycerol. *Chem Papers*. 61: 228-232 (2007)

Yong KC, Ooi TL, Dzulkefly K, Wan-Yunus WMZ, Hazimah AH. Refining of crude glycerol recovered from glycerol residue by simple vacuum distillation. *J Oil Palm Res*. 13: 39-44 (2001)

## OBJETIVOS

El empleo de energías renovables están cobrando una gran importancia en los últimos tiempos. Una de las fuentes de energía más empleadas es el biodiésel (Paniri et al., 2010; Demirbas et al., 2007; Lotero et al., 2005; Bozbas et al., 2008). El principal subproducto de la fabricación de biodiésel es la glicerina (10 wt% del biodiésel total obtenido). Las aplicaciones más habituales de la glicerina requieren procesos de purificación previos muy costosos (Rahmat et al., 2010; Zhou et al., 2008), por lo que la valorización de la glicerina obtenida a partir del biodiésel es una necesidad importante que hay que cubrir (Melero et al., 2010; Balaraju et al., 2009; Climent et al., 2010).

Uno de los métodos más interesantes para aprovechar la glicerina procedente del biodiésel es la preparación de alquil-éteres de glicerina mediante la reacción de eterificación con alcoholes u olefinas que pueden

emplearse, por ejemplo, como aditivos para combustibles diésel (diésel, biodiésel y sus mezclas) (Chang et al., 2011; Lee et al., 2011).

La glicerina es también una plataforma eficiente para la síntesis de otros compuestos como poligliceroles y glicerol-éteres (Munshi et al., 2010; Jerzykiewicz et al., 2009; Melero et al., 2011; Melero et al., 2012; Yuan et al., 2011; Ayoub et al., 2012). Algunas de estas rutas de aprovechamiento de la glicerina dan lugar a compuestos con un amplio espectro de actividades biológicas como propiedades antiinflamatorias, antitumorales, antibacterianas, antifúngicas e inmunológicas (Chalmers et al., 1996; Haynes et al., 1994; Mori et al., 1988). Además, los éteres derivados de la glicerina son importantes precursores de surfactantes con base 1,3-dioxolan-2-ona (Horibe et al., 2000; Okutsu et al., 2004) y bis (sodio-sulfonato-éster) (Ono et al., 1998).

Estas reacciones de eterificación de glicerina pueden llevarse a cabo con diferentes olefinas, principalmente isobuteno (Lee et al., 2010; Behr et al., 2003; di Serio et al., 2010; Karinen et al., 2006; Frusteri et al., 2012). Sin embargo, una alternativa al empleo de isobuteno es la eterificación de glicerina con alcoholes, que favorecen la transferencia de materia, evitan la oligomerización de isobuteno y la necesidad de disolventes en la mezcla de reacción ya que permiten trabajar en una única fase (Klepáčová et al., 2003). Uno de los alcoholes más habituales es el tert-butanol (Chang et al., 2011; Frusteri et al., 2009; Kiatkittipong et al., 2011; Pico et al., 2011; Pico et al., 2012), que es un subproducto de la fabricación de polipropileno (Umar et al., 2008).

Otros estudios publicados recientemente destacan el empleo de otros alcoholes en la reacción de eterificación de glicerina. Algunos de ellos son los bioalcoholes como el etanol (Yuan et al., 2011; Pariente et al., 2009), dando lugar a mono-tert-butil éteres de glicerina que pueden emplearse en la

producción de oxanos y oxolanos útiles en las mezclas de gasolinas (Kiatkittipong et al., 2010; Melero et al., 2012). Otros estudios destacan el empleo de alcohol bencílico o alílico (Gu et al., 2008; da Silva et al., 2009; Suriyaprapadilok et al., 2011), así como 1-fenil-etanol (Yadav et al., 2012) y alcoholes de cadena larga (Gaudin et al., 2011).

El objetivo general de este trabajo es incrementar el conocimiento sobre el aprovechamiento de la glicerina mediante métodos de eterificación con alcoholes. Este estudio se ha llevado a cabo mediante el empleo de dos alcoholes, el tert-butanol y el alcohol bencílico, cuyos derivados tienen grandes aplicaciones en diversos sectores como ya se ha comentado.

El propósito de esta tesis es ampliar el conocimiento de estudios previos de estas reacciones modificando las variables de operación y estableciendo, a partir de los resultados obtenidos, modelos cinéticos que permitan predecir el comportamiento del sistema en función de diferentes condiciones experimentales.

Los objetivos específicos de este trabajo se resumen en:

- Establecer los esquemas de reacción en cada uno de los casos estudiados.
- Determinar el catalizador más adecuado de entre los seleccionados para llevar a cabo las reacciones objeto de estudio.
- Caracterizar los catalizadores empleados antes y después de la reacción para comprobar la posibilidad de su reutilización, así como estudiar cómo sus propiedades texturales, morfología y acidez se ven afectadas por los procesos llevados a cabo.

## OBJETIVOS

---

- Estudiar la influencia de variables como la relación molar de reactivos, la temperatura o la concentración de catalizador sobre la conversión de reactivos y la distribución de productos.
- Establecer modelos cinéticos que predigan la influencia de dichas variables sobre el comportamiento del sistema.
- Comprobar si los resultados obtenidos con glicerina purificada se pueden extrapolar a glicerina sin purificar.



## **PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

En el presente capítulo se enumeran los compuestos químicos empleados, los métodos utilizados para sintetizar algunos de los catalizadores utilizados, las técnicas de análisis para llevar a cabo su caracterización y la cuantificación de los productos obtenidos en los diferentes procesos químicos estudiados.

### **1. PRODUCTOS QUÍMICOS EMPLEADOS**

Los distintos productos químicos empleados en el desarrollo de la presente investigación se describen a continuación, clasificados según la aplicación para la que se han utilizado.

Primeramente se muestran los reactivos empleados para llevar a cabo las diferentes reacciones estudiadas en este trabajo. En la Tabla 1.1. se

indican dichos compuestos así como su fórmula molecular, su pureza y la casa comercial que lo ha suministrado.

A continuación, se enumeran los catalizadores empleados en las reacciones estudiadas. En la Tabla 1.2. se recogen los catalizadores comerciales y en la Tabla 1.3. los reactivos y disolventes empleados para la síntesis de diferentes catalizadores en este laboratorio.

Por último, en la Tabla 1.4. se indican los compuestos empleados para llevar a cabo el análisis de las muestras de reacción, la determinación del contenido en agua de las mismas y la caracterización de catalizadores; en la Tabla 1.5. los compuestos de calibración y los gases de cromatografía utilizados.

En todos los casos en los que ha sido necesario el uso de agua (preparación de disoluciones, limpieza de equipos, etc.) se ha empleado agua ultrapura obtenida con un equipo MilliQ Direct 8 de la empresa comercial Millipore, que combina las técnicas de destilación, desionización y filtración para producir agua con una resistividad específica máxima de 18,2 MΩ·cm.

Tabla 1.1. Reactivos empleados en las reacciones de eterificación estudiadas

Compuesto	Fórmula molecular	Riqueza	Casa comercial
Glicerina anhidra	$C_3H_8O_3$	$\geq 99,5 \%$	Sigma-Aldrich
Glicerina	$C_3H_8O_3$	100 %	Fischer Scientific
Tert-butanol anhidro	$C_4H_{10}O$	$\geq 99,5 \%$	Sigma-Aldrich
Alcohol bencílico anhidro	$C_7H_8O$	$\geq 99,5 \%$	Sigma-Aldrich

Tabla 1.2. Catalizadores comerciales empleados en las reacciones de eterificación estudiadas

Catalizador	Matriz	Grupo funcional	Estructura	Casa comercial
Amberlyst 15 seca (A15)	Copolímero estireno-divinil benceno	Ácido sulfónico	Macroreticular	Rohm & Haas (Fluka Analytical)
Amberlite 200 (A200)	Copolímero estireno-divinil benceno	Ácido sulfónico	Macroreticular	Sigma
Amberlite IRC-50 (IRC50)	Copolímero ácido metacrílico-divinil benceno	Ácido Carboxílico	Macroreticular	Sigma

Tabla 1.3. Reactivos y disolventes empleados en la síntesis de catalizadores

Reactivos			
Compuesto	Fórmula molecular	Riqueza	Casa comercial
3-Mercaptopropil-trimetoxisilano (MPTMS)	$C_6H_{16}SO_3Si$	$\geq 95 \%$	Aldrich
Ácido clorhídrico	HCl	37 %	Panreac
Ácido sulfúrico	$H_2SO_4$	95-98 %	Scharlau
Peróxido de hidrógeno	$H_2O_2$	30 % w/v	Fisher
Poli (etilenglicol)- <i>block</i> -poli (propilenglicol)- <i>block</i> -poli (etilenglicol) (Pluronic 123)	$PEO_{20}PPO_{70}PEO_{20}$		Aldrich
Tetraetilortosilicato (TEOS)	$C_8H_{20}O_4Si$	$\geq 98 \%$	Aldrich

Disolventes			
Compuesto	Fórmula molecular	Riqueza	Casa comercial
Diclorometano	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	≥ 99%	Scharlau
Dietileter	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	99,7 %	Panreac
Etanol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	96 %	Panreac
Metanol	CH <sub>4</sub> O	≥ 99 %	Scharlau
Tolueno anhidro	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	≥ 99 %	Merck

Tabla 1.4. Disolventes empleados en el análisis de las muestras de reacción y caracterización de catalizadores

Análisis de muestras de reacción			
Compuesto	Fórmula molecular	Riqueza	Casa comercial
Piridina	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	≥ 99 %	Scharlau
<i>n</i> -Heptano	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	95 %	Romil Pure Chemistry
Metanol	CH <sub>4</sub> O	≥ 99 %	Scharlau
1-Pentanol	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	≥ 99 %	Sigma-Aldrich

**Análisis del contenido en agua**

<b>Compuesto</b>	<b>Casa comercial</b>
Hydranal Composite 5	Fluka Analytical
Hydranal Methanol dry	Fluka Analytical
Hydranal Standard 5.00	Fluka Analytical
Hydranal Standard 10.00	Fluka Analytical

**Caracterización de catalizadores**

<b>Compuesto</b>	<b>Fórmula molecular</b>	<b>Riqueza</b>	<b>Casa comercial</b>
Cloruro de sodio	NaCl	≥ 99 %	Sigma-Aldrich
Hidróxido de sodio	NaOH	≥ 98 %	Sigma-Aldrich

### 2. SÍNTESIS DE CATALIZADORES

En este trabajo se ha llevado a cabo la síntesis de diversos catalizadores así como la impregnación con grupos sulfónicos en otros sólidos obtenidos previamente. A continuación se detalla la preparación de los distintos catalizadores utilizados.

#### 2.1. Materiales mesoestructurados funcionalizados con grupos propilsulfónicos

El material SBA-15 funcionalizado con grupos propilsulfónicos se ha sintetizado mediante el procedimiento de síntesis directa descrito por Margolese y col. (2000), con oxidación de los grupos propiltiol a grupos propilsulfónicos. Se ha sintetizado un material con un porcentaje molar del 10 %, referido a la cantidad de átomos de silicio unidos a grupos propilsulfónicos por enlace Si-C con respecto al número total de átomos de silicio presentes en el medio de síntesis. La composición molar empleada para 4 g de surfactante *Pluronic 123* es: 0,0369 TEOS: 0,0041 MPTMS: 0,0369 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 0,24 HCl: ≈6,67 H<sub>2</sub>O.

El método de preparación se describe a continuación. En un vaso de precipitados se añaden 4 g de surfactante (Pluronic 123) que se disuelven en 125 g de HCl 1,9 M a temperatura ambiente y con agitación. Una vez finalizada la disolución se aumenta la temperatura hasta 40 °C y se añade de una sola vez y con fuerte agitación la fuente de sílice (TEOS). La disolución resultante se agita durante un tiempo aproximado de 45 min para lograr la prehidrólisis de TEOS. Posteriormente, se adiciona de una vez y con elevada agitación el precursor de los grupos sulfónicos (MPTMS) junto con una disolución acuosa de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30 % peso). Se mantiene la disolución a



temperatura constante y con fuerte agitación durante 20 h. Finalmente, la disolución obtenida se envejece a 100 °C durante 24 h. El producto resultante se filtra y se deja secar a temperatura ambiente durante toda la noche. El surfactante se elimina de los poros del material por extracción a reflujo con etanol durante 24 h (100 mL de etanol por gramo de material sintetizado). En la Figura 2.1 se resume gráficamente el procedimiento descrito.

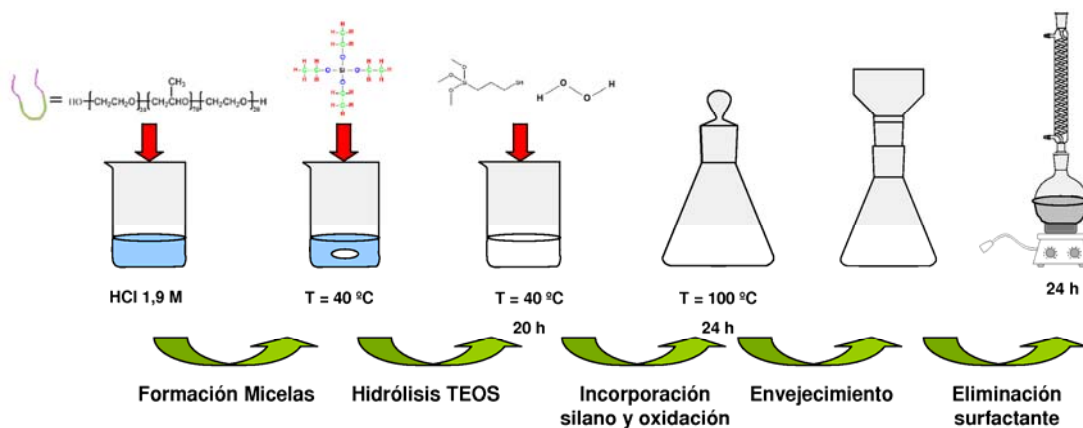


Figura 2.1. Síntesis de sílice mesoestructurada SBA15

## 2.2. Impregnación de una zeolita tipo ZSM-5

La impregnación se ha llevado a cabo siguiendo el método de Nur y col. (2004). Para ello, primero se ha calcinado la zeolita a 400 °C durante 2 h para eliminar posibles restos de agua de la matriz. Una vez seca la zeolita, se añaden 3 g a una disolución de MPTS (0,294 g) disuelto en tolueno seco (20 mL). De esta manera se obtienen 500  $\mu\text{mol}$  de  $\text{HSO}_3$  por gramo de zeolita. La mezcla se mantiene a reflujo durante 4 h y después el sólido se lava con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{OH}$  con una relación molar 1:1, y a continuación se seca con aire.

## CARACTERIZACIÓN CATALIZADORES

Posteriormente el producto se oxida con  $\text{H}_2\text{O}_2$  mediante una mezcla metanol- $\text{H}_2\text{O}_2$  (6 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  30 % en 18 mL de metanol) durante 24 h. El sólido obtenido en la etapa de oxidación se filtra y se lava con agua y etanol y se suspende en 0,1 mol/L de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  durante 2 h. Por último, el producto se lava con agua y se seca a 60 °C.

En la Figura 2.2 se muestra un resumen esquemático del proceso.

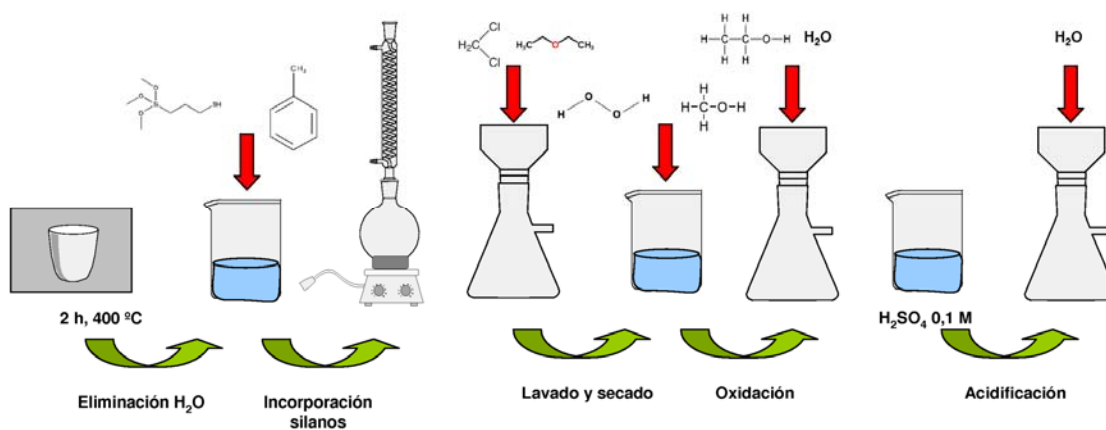


Figura 2.2. Impregnación de ZSM-5

### **3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES**

#### **3.1. Adsorción-desorción de nitrógeno**

El método más conocido para la determinación del área superficial en materiales sólidos se basa en la adsorción física mediante fuerzas de Van der Waals de un gas en la superficie de un sólido. Es una herramienta muy útil que permite la determinación del área superficial específica, la distribución del tamaño de poro y el volumen de poro. Algunas de las características más importantes de este método son, por ejemplo, los calores de adsorción tan bajos que presenta, lo que favorece que no se produzcan cambios estructurales.

Las isothermas de adsorción se obtienen a partir de la medida de la cantidad de gas adsorbido a lo largo de un amplio rango de presiones relativas a temperatura constante (generalmente 77 K, nitrógeno líquido). La forma de la isoterma depende de la textura porosa del sólido. Según la clasificación de la IUPAC, basada en las isothermas descritas por Brunauer, Deming, Deming y Teller, existen seis tipos de isothermas (Brunauer et al., 1940; IUPAC recommendations, 1985; IUPAC recommendations, 1994; Rouquerol et al., 1999) (Figura 3.1).

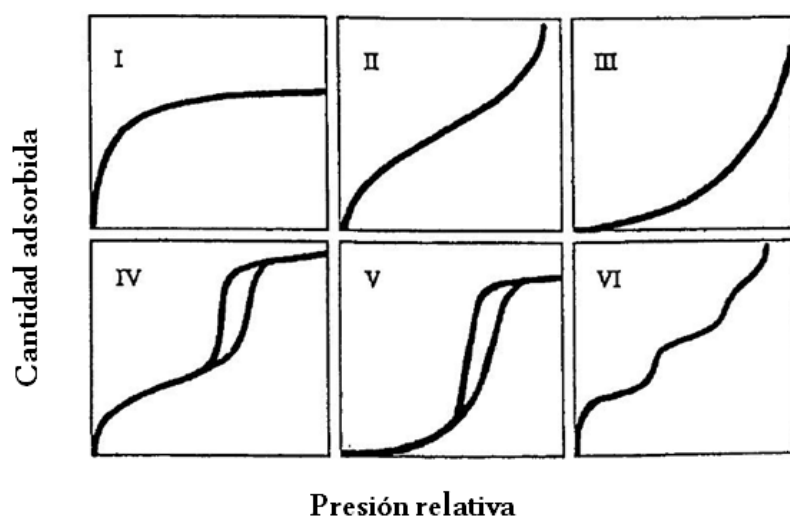


Figura 3.1. Clasificación de las isothermas de adsorción según la IUPAC (Rouquerol et al., 1999)

Por otro lado, es importante considerar los ciclos de histéresis que puedan formarse en este equilibrio de adsorción-desorción, ya que está extensamente aceptado que existe una correlación entre la forma del ciclo de histéresis y la textura del adsorbente mesoporoso (Lowell et al., 2006). La IUPAC proporciona una clasificación empírica que está basada en una primera división realizada por Boer. Así, tal y como se muestra en la Figura 3.2., hay cuatro tipos de ciclos:

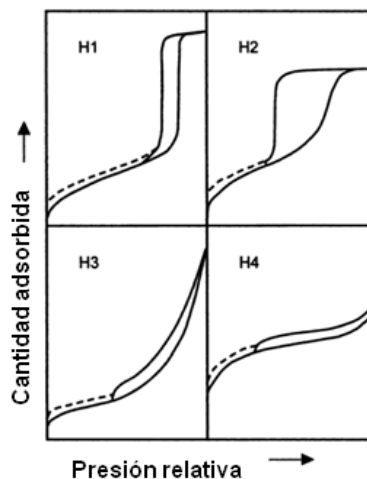


Figura 3.2. Clasificación de los ciclos de histéresis según la IUPAC (Rouquerol et al., 1999)

En este caso, la estructura porosa de los catalizadores estudiados se ha determinado mediante la adsorción-desorción de nitrógeno a  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  en un equipo SA 3100 (Beckman Coulter) (Figura 3.3.). Los catalizadores se desgasificaron durante al menos 4 h a  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  antes y después de la adsorción.



Figura 3.3. Equipo de adsorción-desorción de nitrógeno SA 3100 (Beckman Coulter)

### 3.2. Análisis termogravimétrico (ATG)

El análisis termogravimétrico es una técnica en la que la masa de una sustancia se monitoriza en función de la temperatura o el tiempo mientras se somete a un programa de temperatura en atmósfera controlada. Para llevarlo a cabo, un crisol soportado en una balanza se introduce en un horno que calienta o enfría la muestra durante el experimento. La masa de dicha muestra se monitoriza mientras un gas inerte fluye a través de la muestra.(Perkin Elmer).

Los ensayos no isoterms se han realizado en un equipo Perkin Elmer Pyris TGA (Figura 3.4.), con la rampa de temperatura mostrada en la Figura 3.5. bajo una atmósfera de nitrógeno.



Figura 3.4. Equipo de ATG Perkin Elmer Pyris TGA

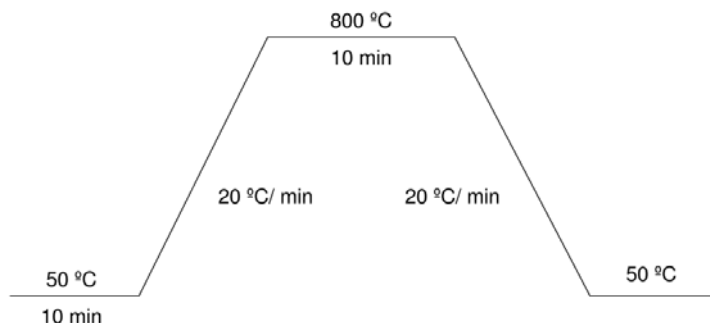


Figura 3.5. Rampa de calentamiento en el análisis termogravimétrico

### 3.3. Valoración potenciométrica: Medida de acidez

Mediante esta técnica de valoración se determinan los grupos ácidos presentes en el catalizador analizado. Para ello se intercambian los protones de la muestra con iones  $\text{Na}^+$  mediante el contacto con una disolución de  $\text{NaCl}$  0,5 M. Posteriormente, esta mezcla se valora con una disolución  $\text{NaOH}$  0,1 N y, a partir del punto de equivalencia se obtienen la cantidad de grupos ácidos presentes en el catalizador (ecuación 3.1.)

$$\frac{\text{meqH}^+}{\text{g}_{\text{cat}}} = \frac{V \cdot N}{W} \quad \text{ec. 3.1.}$$

Donde:

V=volumen de valorante gastado hasta el punto de equivalencia

N=normalidad de la disolución valorante

W=peso de catalizador

Esta valoración se ha realizado en un pH-metro Metrohm que puede trabajar en un rango de pH entre 0 y 13 y un intervalo de temperatura entre 0 y 80 °C, previamente calibrado.

### 3.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Se ha empleado un microscopio electrónico Jeol modelo JSM 6400, perteneciente al Centro de Microscopía Electrónica "Luis Brú" de la Universidad Complutense de Madrid.

Este microscopio puede trabajar con una tensión de aceleración que varía entre 0,2 y 40 kV. El portamuestras goniométrico permite el desplazamiento en todas las direcciones. La resolución de trabajo es de 35 Å (35 kV, WD=8 mm).

Para llevar a cabo este análisis primero deben prepararse las distintas muestras; se fijan en los portamuestras de latón (Cu-Sn) con una cinta de grafito adhesiva por las dos caras y se metaliza. La metalización se ha realizado con grafito y oro con el objetivo de permitir que el haz de electrones primarios choquen contra la muestra recubierta con un material eléctricamente conductor. Este procedimiento se realiza con un rociador colocando la muestra en la cámara, se sella mediante la producción de vacío y se programa el tiempo de recubrimiento en el cual el conductor cae uniformemente. La muestra se recubre totalmente mediante una programación adecuada del tiempo de exposición. Cuando dicho tiempo ha finalizado, se va introduciendo lentamente aire en el cámara hasta que se encuentra a presión atmosférica. Finalizado el proceso, la muestra está lista para colocarla en el SEM.

Las muestras deben estar secas para evitar posibles dispersiones de luz que disminuirán la calidad de la imagen y podrán provocar rupturas en las muestras o movimientos indeseables debido a las cargas producidas.



#### **4. INSTALACIÓN EXPERIMENTAL**

Debido a que cada sistema de reacción estudiado presenta unas características específicas, se han empleado dos configuraciones diferentes.

##### **4.1. Reacción de eterificación de glicerina con tert-butanol**

Las distintas reacciones llevadas a cabo en el estudio de la eterificación de glicerina con tert-butanol se han realizado en un reactor autoclave de acero inoxidable, modelo Miniclave de la marca Büchiglasuster, con agitación magnética. El reactor catalítico cuenta con diferentes orificios en la parte superior para la entrada y salida de los diferentes productos y sistemas de control. En su interior consta de un matraz de vidrio de borosilicato reforzado de 50 mL. Este sistema permite trabajar en unas condiciones máximas de 10 bar y 150 °C (Figura 3.6.)



Figura 3.6. Reactor Miniclave de Büchiglasuster

La calefacción del reactor se realiza mediante un baño de glicerina con un controlador automático de temperatura. La medida y control de la temperatura de reacción se realizan por medio de un termopar introducido axialmente a través de las conexiones superiores del reactor. El controlador de temperatura digital (Yellow Line TC3) de acción PID, permite mantener la temperatura de reacción deseada con variaciones de  $\pm 1$  °C. La medida de presión del interior del sistema se hace por medio de un transductor de presión GO BP3 (Figura 3.7.)

Antes de comenzar cada experimento se purga el sistema con nitrógeno para mantener una atmósfera inerte durante toda la reacción. Por la misma conducción por la que se introduce el nitrógeno, una vez terminado el experimento se extrae el isobuteno formado como subproducto. Este isobuteno se licua en una trampa de piridina y pentanol (patrón interno) sumergida en nitrógeno líquido (Figura 3.7). Una vez disuelto el isobuteno en la disolución se puede proceder a su análisis de la misma manera que el resto de compuestos.

La configuración que se ha desarrollado permite extraer muestras durante la reacción de forma continua, tal y como se muestra en el esquema representado en la Figura 3.7.

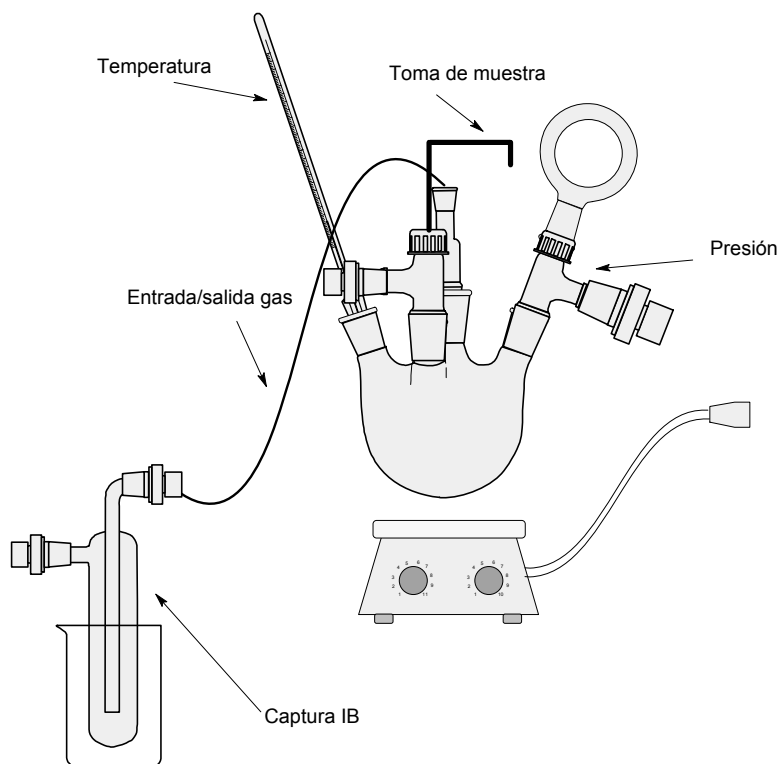


Figura 3.7. Esquema de la instalación de eterificación de glicerina con tert-butanol

El procedimiento experimental que se ha seguido para llevar a cabo las reacciones de eterificación de glicerina con tert-butanol se resume en los siguientes puntos:

1. Se pesan la glicerina y el catalizador, se introducen en el reactor y éste se sumerge en el baño termostático de glicerina hasta alcanzar la temperatura de reacción deseada en el interior del mismo.
2. A continuación se introduce el tert-butanol, se cierra el reactor y se hace pasar nitrógeno para mantener una atmósfera inerte en el interior. El

momento en el que la temperatura vuelve a situarse en el valor deseado se considera el punto inicial.

3. Una vez finaliza la reacción se conecta la trampa con la disolución que contiene el patrón interno al reactor. Se introduce en un recipiente con nitrógeno líquido y se abre la válvula que permite salir el gas generado dentro del reactor. Éste se disuelve en la disolución de patrón interno y piridina.

4. Seguidamente se abre el reactor y se extrae la masa de reacción, separándola por decantación del catalizador, para proceder a su análisis.

En el procedimiento anterior a la toma de muestras en continuo, se procedía de la misma manera pero en cada punto experimental.

### **4.1. Reacción de eterificación de glicerina con alcohol bencílico**

Para llevar a cabo las reacciones de eterificación de glicerina con alcohol bencílico se han empleado dos instalaciones experimentales con el objetivo de hacer un estudio comparativo de ambas, atendiendo a los resultados obtenidos.

La primera de ellas consiste en el reactor miniclave descrito en el proceso de eterificación de glicerina con tert-butanol (Figura 3.7), solo que en este caso no es necesario trabajar a presión puesto que ningún compuesto implicado en la reacción está en fase gas en las condiciones en las que se han realizado las reacciones.

La segunda configuración consiste en un matraz de vidrio de fondo redondo acoplado a una columna de destilación. La destilación de compuestos volátiles se realiza a vacío mediante la conexión de una bomba al final de la instalación (KNFLAB Vacuum controller). Este tipo de instalación

tiene como objetivo desplazar el equilibrio de la reacción de eterificación mediante la eliminación continua del agua generada. El hecho de que la instalación esté conectada a una bomba de vacío permite que la destilación sea más rápida y eficaz.

En este caso el reactor se calienta mediante un baño termostatzado de glicerina en el que se sumerge el matraz y cuenta con un controlador automático de temperatura digital (IKA ETS-D5). La agitación, al igual que en el caso anterior, es magnética. La columna de destilación está refrigerada mediante el paso continuo de agua igualmente termostatzada por un baño (Polyscience). En su parte final está conectada a dos pequeños matraces que recogen los posibles condensados (Figura 3.8).

La calefacción del reactor se realiza mediante un baño de glicerina con un controlador automático de temperatura. La medida y control de la temperatura de reacción se realizan por medio de un termopar introducido axialmente a través de las conexiones superiores del reactor. El controlador de temperatura digital (Yellow Line TC3) de acción PID permite mantener la temperatura de reacción deseada con variaciones de  $\pm 1$  °C. La medida de presión del interior del sistema se hace por medio de un transductor de presión GO BP3 (Figura 3.7.)

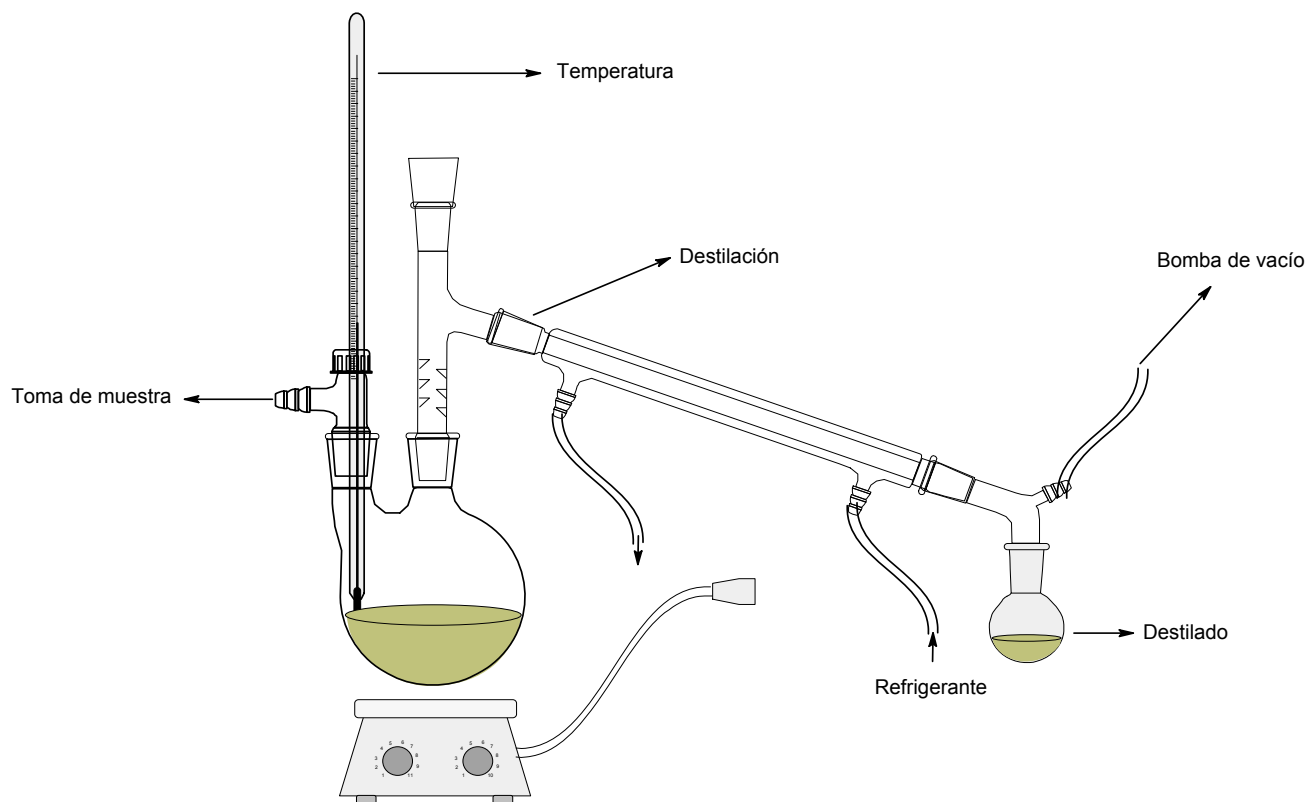


Figura 3.8. Esquema de la instalación de eterificación de glicerina con alcohol bencílico

El procedimiento experimental que se ha seguido para llevar a cabo las reacciones de eterificación de glicerina con alcohol bencílico se resume en los siguientes puntos:

1. Se pesan la glicerina y el catalizador, se introducen en el reactor y éste se sumerge en el baño termostatzado de glicerina hasta alcanzar la temperatura de reacción deseada en el interior del mismo.

2. A continuación se introduce el alcohol bencílico y se cierra el reactor. Cuando la temperatura alcanza el valor deseado se conecta la bomba de vacío, el agua de refrigeración de la columna de destilación y se considera el punto inicial.

3. Una vez finaliza la reacción se desconecta la bomba de vacío y se extrae la masa de reacción y los productos condensados para proceder a su análisis.

### 5. TÉCNICAS DE ANÁLISIS

Debido a que cada sistema de reacción estudiado presenta unas características específicas, se han empleado dos configuraciones diferentes.

#### 5.1. Cromatografía de gases-masas (GC-MS)

La espectrometría de masas es una herramienta importante que puede emplearse para identificar compuestos, cuantificar compuestos conocidos y obtener información sobre la estructura química. Su método de trabajo consiste en la determinación de los pesos y el número de moléculas presentes en la muestra. Normalmente fragmenta las moléculas y determina los pesos de dichos fragmentos. Los resultados se muestran en el espectro de masas.

En este caso se ha empleado un equipo Agilent 6890N para identificar los compuestos obtenidos en las reacciones (Figura 5.1.). La columna utilizada es HP Innowax (30 m longitud x 0.32 mm d.i.).



Figura 5.1. Equipo de GC-MS Agilent 6890N

Los métodos empleados son los mismos que en la detección con ionización de llama, que se explican en el siguiente apartado. Esta técnica se



ha empleado sin calibrar ya que no se pretendía cuantificar, sino simplemente identificar los compuestos de los que no se tenía patrón.

### **5.2. Cromatografía de gases con detector de ionización de llama (GC-FID)**

La detección de compuesto orgánicos suele ser muy efectiva empleando cromatografía de gases con detector de ionización de llama (GC-FID), ya que es la mejor técnica para detectar hidrocarburos y otros componentes fácilmente inflamables. Mediante una pequeña llama de aire e hidrógeno se pirolizan los compuestos orgánicos, produciendo iones con carga positiva y electrones. Mediante una diferencia de potencial creada por dos electrodos se detectan los dos tipos de iones, que al ser atraídos hacia un colector se induce una corriente, cuya medida dará el resultado de la cantidad de iones presente mediante un espectro.

En este caso se ha empleado un equipo Agilent 6850 (Figura 5.2.) con una columna HP Innowax (30 m longitud x 0.32 mm d.i.). Los dos métodos empleados se resumen a continuación en las Tablas 5.1. y 5.2. y en las Figuras 5.3 y 5.4.



Figura 5.2. Equipo de GC-FID Agilent 6850

Tabla 5.1. Especificaciones del método empleado para la cuantificación de los productos de la eterificación de glicerina con tert-butanol y sus tiempos de retención

Variable	Valor	Compuesto	t <sub>R</sub> (min)
Temperatura inyector	230 °C	IB	0,702
Temperatura detector	300 °C	TB	1,675
He	20 ml/ min	Pentanol (PI)	9,318
Aire	400 ml/ min	M1	18,385
H <sub>2</sub>	40 ml/ min	M2	19,911
Split	10:1	D1	13,495
Volumen muestra	1 µL	D2	14,634
		G	23,722

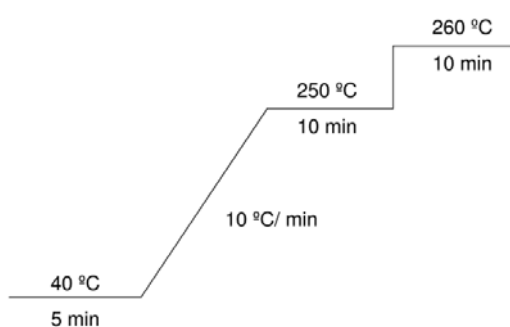


Figura 5.3. Método de análisis en la eterificación de glicerina con tert-butanol

Tabla 5.2. Especificaciones del método empleado para la cuantificación de los productos de la eterificación de glicerina con alcohol bencílico y sus tiempos de retención

Variable	Valor	Compuesto	$t_R$ (min)
Temperatura inyector	250 °C	Pentanol (PI)	8,105
Temperatura detector	300 °C	BZ	14,100
He	20 ml/ min	G	21,714
Aire	400 ml/ min	DBZ	24,145
H <sub>2</sub>	40 ml/ min	M1	40,431
Split	10:1	M2	42,505
Volumen muestra	1 µL	D1	49,521
		D2	51,681

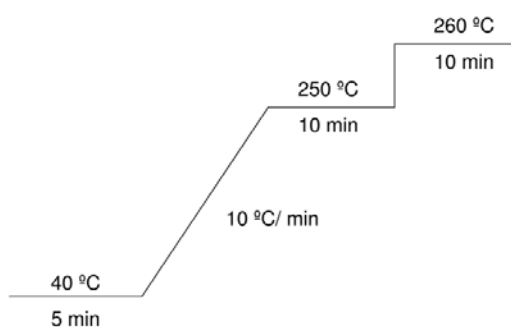


Figura 5.4. Método de análisis en la eterificación de glicerina con alcohol bencílico

Para llevar a cabo estas medidas se ha calibrado el equipo empleando pentanol como patrón interno. Las ecuaciones de calibrado se muestran en las Figuras 5.5 y 5.6. Como se puede observar en estas figuras no se han podido calibrar todas las sustancias debido a que muchas de ellas no son comerciales. En esos casos se ha asemejado la respuesta del éter principal a las de los demás compuestos, presentes en una cantidad mucho menor. Además, la glicerina, a pesar de presentar un calibrado correcto, da lugar a problemas en la respuesta de la medida. Por este motivo se ha decidido considerar los valores obtenidos por balance de materia para futuros cálculos, debido a que éstos no siempre coinciden con los proporcionados por la técnica de análisis.

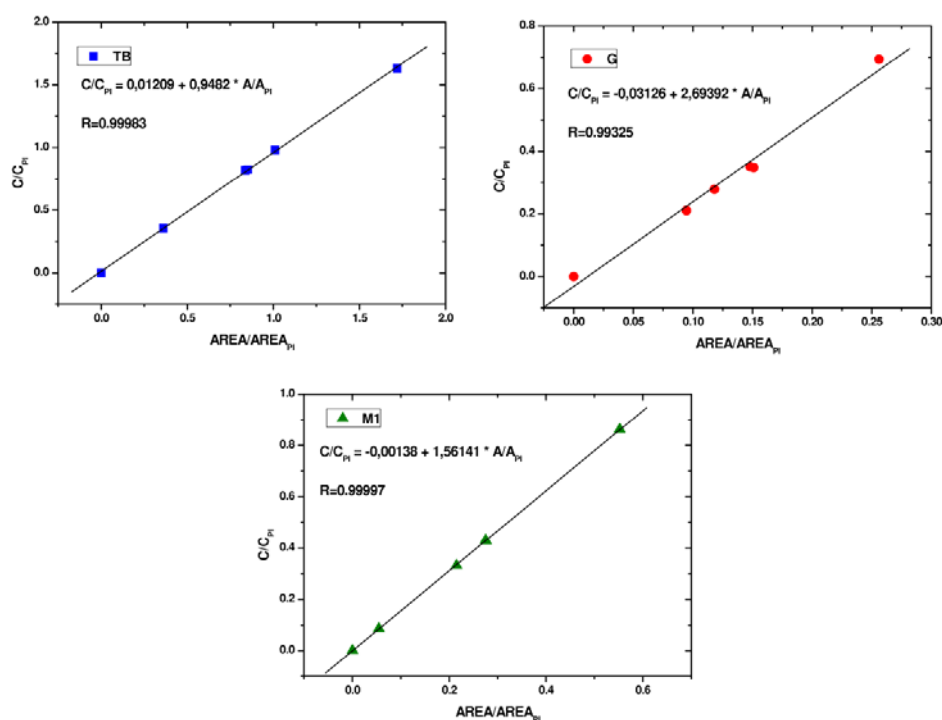


Figura 5.5. Calibrado del GC-FID en la eterificación de glicerina con tert-butanol

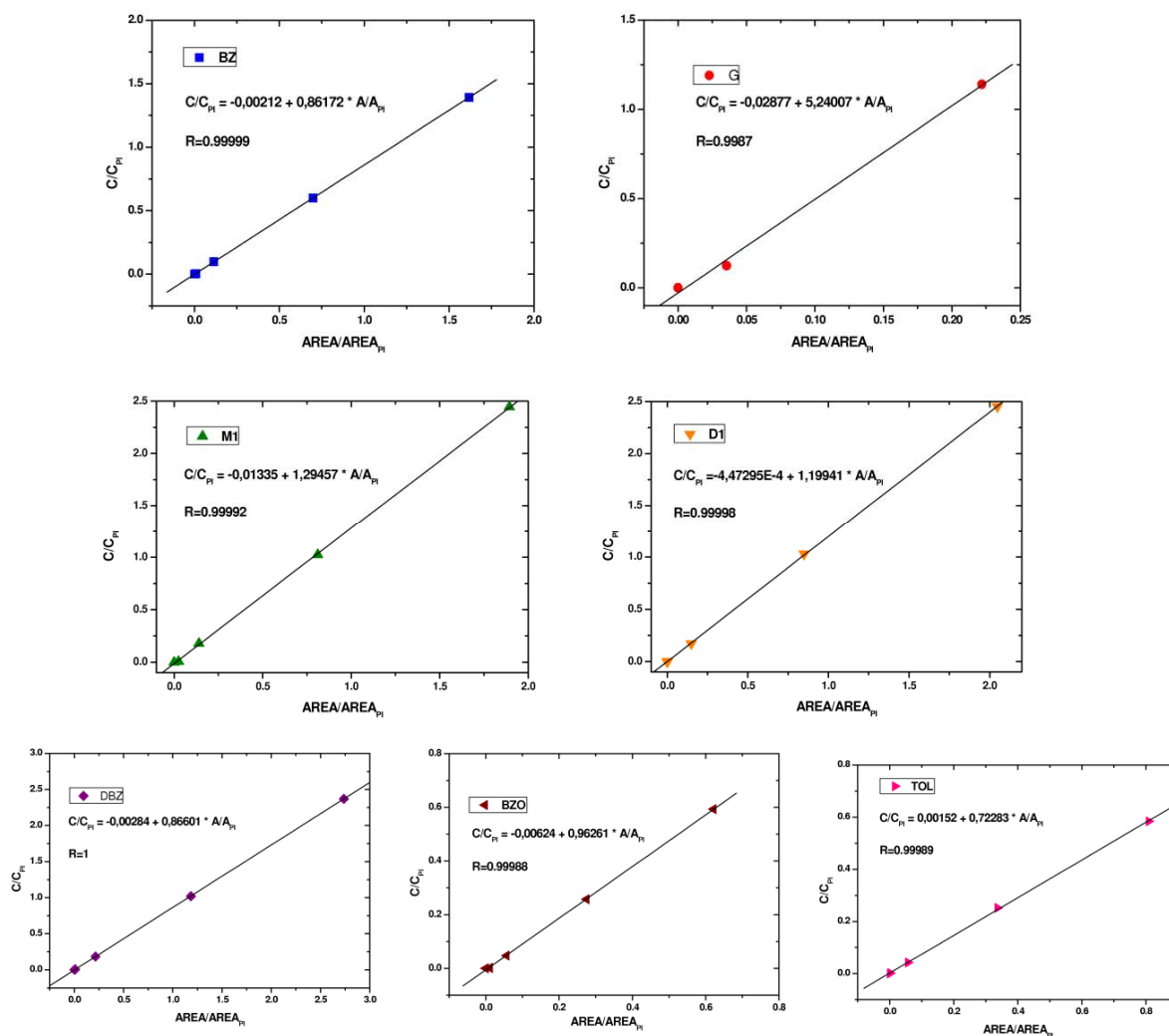


Figura 5.6. Calibrado del GC-FID en la eterificación de glicerina con alcohol bencílico

### 5.3. Valoración por le método Karl-Fischer

Este método consiste en una valoración volumétrica para determinar el contenido de agua en las muestras mediante una disolución estándar de yodo. El equipo empleado es un Titrador Karl Fischer TitroMatic KF 1S con electrodo de platino (Figura 5.7)



Figura 5.7. Equipo de valoración de agua Titrador Karl Fischer TitroMatic KF 1S

Para llevara a cabo las valoraciones de agua se ha calibrado previamente el equipo con dos disoluciones con distinto contenido en agua, 5 mg/ mL y 10 mg/ mL. A continuación, se añade un peso conocido de muestra en el vaso del equipo y se comienza la titración. El proceso se repite tres veces para tomar un valor medio representativo y que la medida sea más fiable. Una vez finalizada la valoración, el equipo proporciona la cantidad de agua presente en la muestra.

#### **5.4. Espectroscopía de emisión óptica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES)**

Mediante esta técnica se ha medido el contenido en metales K y Na en las muestras de glicerina no purificada obtenida en un proceso de fabricación de biodiésel a partir de aceite de soja. Estas medidas se han llevado a cabo en el Centro de Espectrometría de Plasma de la Universidad Complutense de Madrid.

El equipo utilizado ha sido un Espectrómetro de Emisión Óptica con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-OES), Perkin Elmer OPTIMA 3300DV.

Para llevar a cabo estas medidas las muestras se diluyeron con agua.

#### **5.5. Espectroscopía de absorción en el infrarrojo**

El equipo empleado es un Espectrómetro de Absorción en Infrarrojo, modelo MAGNA-IR 750 de la casa NICOLET, del tipo FTIR. Todos los espectros se han realizado en reflexión con un microscopio de la casa SPECTRA-TECH, modelo IR-PLAN ADVANTAGE, con un objetivo 15X de tipo CASSEGRAIN, también SPECTRA-TECH.

Para analizar las muestras se han preparado pastillas de sustrato con KBr que se ha empleado como blanco.

El equipo empleado pertenece al CAI de Espectroscopía IR, Raman y Correlación, situado en la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid.

**6. BIBLIOGRAFÍA**

Branauer S, Deming I, Deming W, Teller E. On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases. J. Am. Chem. Soc. 62: 1723-1732 (1940).

Edington JW. Practical electron Microscopy in Materials Science. Ed., Mac Millan, Philips Technical Library, Nueva York (1975).

Goldstein JI, Newbury DE, Echlin P, Joy DC, Romig AD, Lifshin E. Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis. Ed. Plenum Press, Nueva York (1992).

IUPAC recommendations, Pure Appl. Chem, 57: 603(1985).

IUPAC recommendations, Pure Appl. Chem, 66: 1739 (1994).

Lowell S, Shields J, Thomas MA, Thommes M. Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density. Ed. Springer, Holanda (2006).

Richardson JT. Principles of Catalyst Development. E. U. A., Plenum Press, 104 (1989).

Rouquerol F, Rouquerol J, Sing K. Adsorption by Powders and Porous Solids Principles, Methodology and Applications. Ed. Elsevier Ltd. Academic Press. Londres (1999).



## **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### **1. CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES**

Como ya se ha comentado en el procedimiento experimental, la caracterización de los catalizadores se ha llevado a cabo con diferentes técnicas, tanto antes como después de la reacción. El catalizador A15 se ha empleado sin ningún tipo de tratamiento previo, mientras que en el caso de A200 e IRC50 se ha tenido que limpiar su superficie. Para ello, se han lavado los catalizadores durante 12 h con una disolución de HCl 4M en agua y metanol al 50 %. Seguidamente, se han sumergido en agua destilada durante 12 h y se han secado en estufa a 80 °C hasta su uso (Chen et al., 2010).

### 1.1. Caracterización antes de la reacción

#### *Adsorción-desorción de nitrógeno*

La estructura de los catalizadores se ha determinado mediante la obtención de las isothermas de adsorción-desorción a  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A partir de estos resultados se ha determinado el área superficial aplicando la ecuación BET (ecuaciones 3.1, 3.2 y 3.3 del procedimiento experimental). El volumen y el diámetro de poro se obtuvieron también a partir de estos datos a una relación de presiones  $P/P_0=0,98$ .

La Figura 1.1 muestra las isothermas de adsorción-desorción de las resinas de intercambio comerciales empleadas en este estudio, mientras que las correspondientes distribuciones de tamaño de poro se muestran en la Figura 1.2. Como se puede observar en la Figura 1.1, los catalizadores A15 y A200 muestran isothermas de adsorción-desorción muy similares. En ambos casos el volumen adsorbido es bajo en los rangos de presiones relativas menores; sin embargo se produce un incremento significativo de la adsorción a presiones relativas mayores de 0,7. Estos resultados sugieren que tanto A15 como A200 son mayoritariamente mesoporosas y presentan una isoterma tipo IV (Miguel et al., 2003); además de un ciclo de histéresis H1 (Li et al., 2009).

Por otro lado, en el caso de IRC50, se observa un volumen adsorbido muy pequeño en todo el intervalo de presiones relativas, lo que implica que el desarrollo de los poros es muy bajo. De la misma manera, la distribución de tamaño de poros muestra la ausencia de mesoporos en el catalizador. Sin embargo, los catalizadores A15 y A200 muestran una distribución de tamaño de poros con tamaños entre 10-100 nm en el primer caso, y 10-130 nm en el segundo. Además, A15 presenta un diámetro máximo en torno a 30 nm, mientras que en el caso de A200 éste está alrededor de 50 nm. Estos valores

sugieren que A15 presenta una distribución de tamaño de poros ligeramente más ancha que A200.

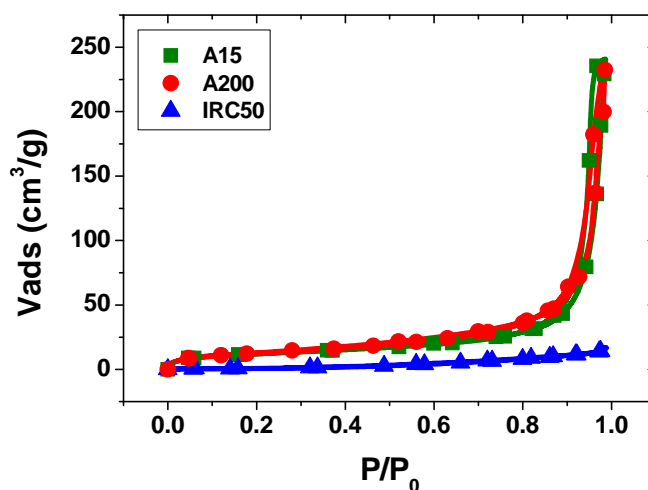


Figura 1.1. Isothermas de adsorción-desorción, antes de la reacción, de las resinas de intercambio iónico estudiadas (A15, A200 e IRC50)

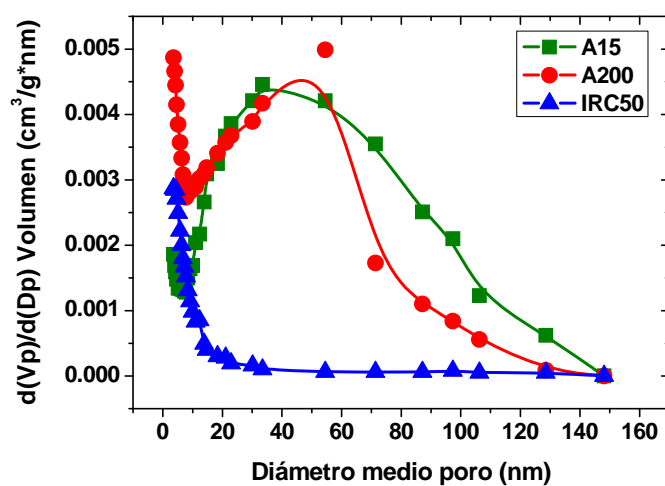


Figura 1.2. Distribución de tamaño de poro, antes de la reacción, de las resinas de intercambio iónico estudiadas (A15, A200 e IRC50)

En la Figura 1.3 a y b se muestran las isotermas de adsorción del sólido mesoestructurado SBA15 y de la zeolita ZSM5. Como se puede observar, el volumen adsorbido en el primer caso es muy superior al de ZSM5, que es del orden de las resinas de intercambio iónico. SBA15 experimenta un gran aumento en el volumen adsorbido a partir de aproximadamente 0,7 de presiones relativas, mientras que ZSM5 lo hace en torno a 0,8. En ambos casos se trata de isotermas tipo IV, al igual que en las resinas de intercambio iónico, correspondientes a materiales mesoporosos (Miguel et al., 2003) con un ciclo de histéresis H1 (Li et al., 2009).

En la Figura 1.4 a y b se representa la distribución de tamaño de poro para los catalizadores SBA15 y zeolita ZSM5. Como se puede observar, ambos presentan un tamaño de poro máximo semejante entre 7 y 10 nm, mucho más pequeño que en el caso de las resinas de intercambio iónico, aunque SBA15 tiene una distribución ligeramente más ancha que ZSM5.

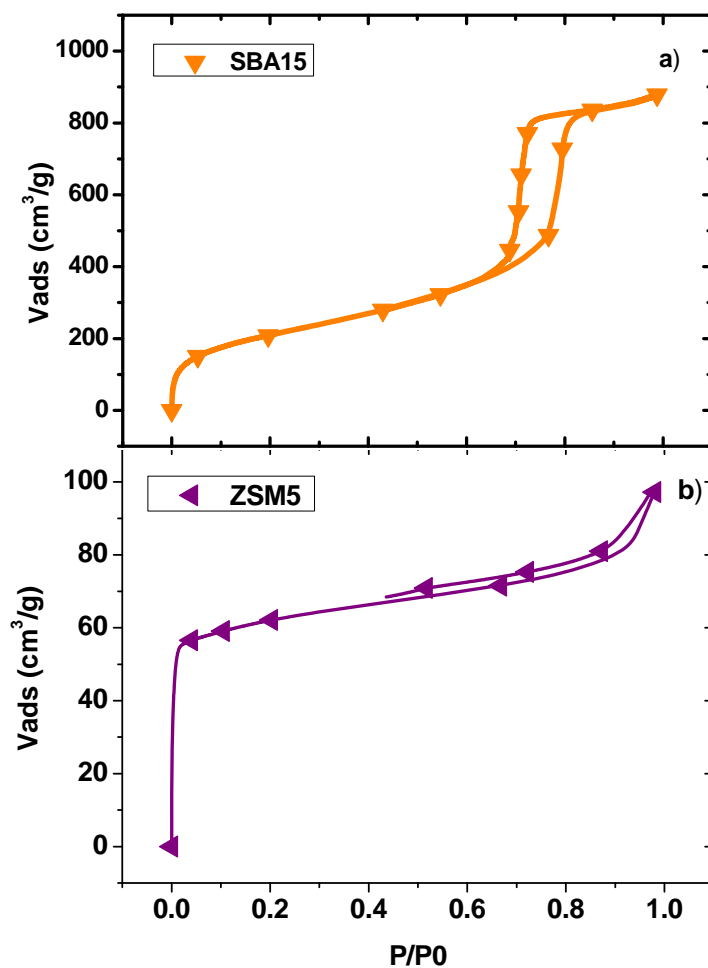


Figura 1.3. Isothermas de adsorción-desorción, antes de la reacción, de  
a) SBA15 y b) ZSM5

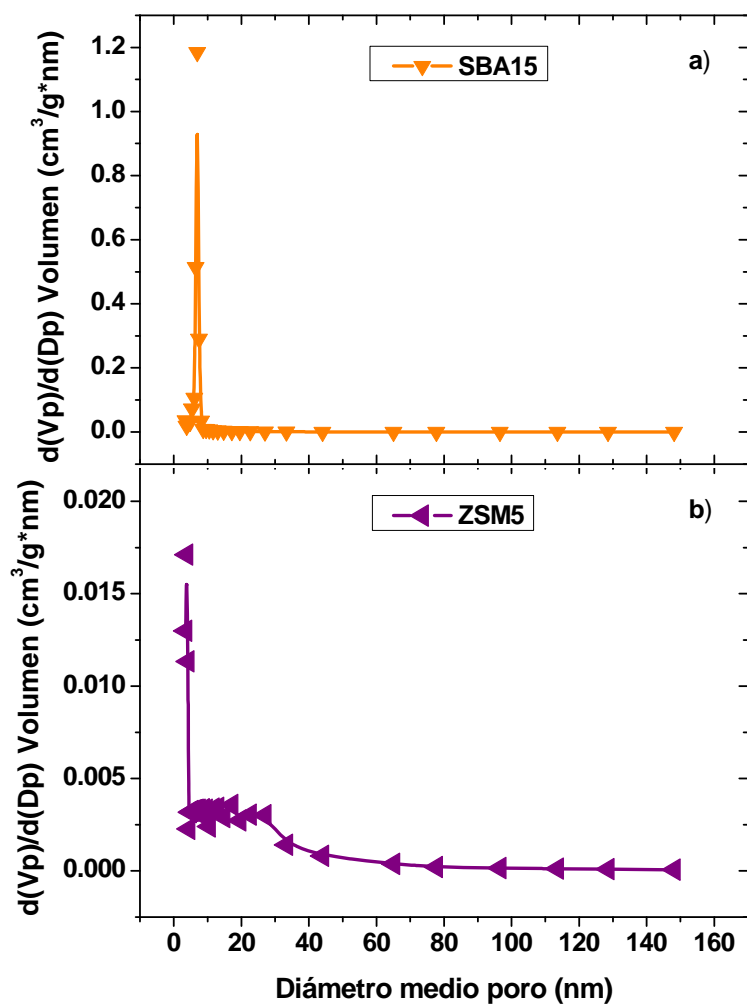


Figura 1.4. Distribución de tamaño de poro, antes de la reacción, de a) SBA15 y b) ZSM5

En la Tabla 1.1. se muestran algunos de los parámetros estructurales derivados de estos resultados para los cinco catalizadores estudiados. Éstos parámetros se caracterizan fundamentalmente en función del área superficial aparente ( $S_{\text{BET}}$ ), que varía entre 4 y 773 m<sup>2</sup>, y el volumen de poro ( $V_p$ ), que lo hace entre 0,02 y 1,35 cm<sup>3</sup>/g. A15 y A200 presentan valores muy similares de volumen de poro y área superficial aparente con un diámetro de poro semejante. Sin embargo, IRC50 tiene un volumen de poro y una  $S_{\text{BET}}$  muy bajos con un diámetro de poro muy estrecho, lo que sugiere la ausencia de mesoporos en este catalizador. Por el contrario, SBA15 y ZSM5 presentan una  $S_{\text{BET}}$  muy superior a las resinas de intercambio iónico y un volumen de poro semejante a las mismas. En cambio, su diámetro de poro es muy inferior.

Tabla 1.1. Propiedades texturales obtenidas para los catalizadores estudiados antes de la reacción.

Catalizador	$D_p$ (nm)	$V_p$ (cm <sup>3</sup> /g)	$S_{\text{BET}}$ (m <sup>2</sup> /g)
A15	30	0,34	44
A200	50	0,31	48
IRC50	<6	0,02	4
SBA15	7,2	1,35	773
ZSM5	3,7	0,25	268

### *Análisis termogravimétrico*

Mediante esta técnica se ha evaluado la estabilidad térmica de los diferentes catalizadores empleados, tanto comerciales como sintetizados en este laboratorio. En las Figuras 1.5 y 1.6. se muestran las curvas obtenidas para las resinas de intercambio iónico A15 y A200. En esta figura se puede observar que A15 y A200 muestran una primera pérdida de masa en torno a 200 °C, lo que probablemente se deba al agua fisisorbida en la superficie, ya que se trata de catalizadores altamente higroscópicos. Esta pérdida corresponde al 5 % de la masa inicial en ambos casos. Seguidamente tiene lugar una nueva pérdida entre 300 y 400 °C del 40 y 30 % de la masa inicial en A15 y A200 respectivamente, que está relacionada con la desulfuración térmica de la matriz polimérica. Entre 475 y 550 °C tiene lugar una tercera pérdida de masa, alrededor del 50 % en ambos casos, consecuencia de la degradación de la matriz polimérica. A partir de este punto, comienza la degradación total de estos catalizadores con la pérdida de compuestos aromáticos como el estireno, metilestireno y benceno (Soldi et al., 2009).

Por otro lado, en la Figura 1.7 se muestran las pérdidas de masa correspondientes al catalizador IRC50. Como se puede observar, no hay pérdidas significativas por debajo de 250 °C, mientras que entre 250 y 350 °C hay una pequeña pérdida de masa, en torno a un 10 %. A partir de este punto se produce una degradación en un solo paso, donde la mayor velocidad de degradación está en torno a 450 °C, cuando el 90 % del polímero se ha degradado. Por último, no se observan residuos significativos en torno a 500 °C.

En las Figuras 1.8 y 1.9, los catalizadores SBA15 y ZSM5 muestran una secuencia muy parecida a A15 y A200, puesto que las pérdidas alrededor de 100 °C corresponden al agua retenida, mientras que las que ocurren en



torno a 350-400 °C pueden asociarse a la degradación de los grupos sulfónicos impregnados en la superficie de los catalizadores. Una vez superados estos puntos singulares, la degradación de la matriz es mucho menor en ambos casos ya que se trata de materiales que resisten temperaturas mucho más elevadas que las resinas de intercambio iónico descritas previamente.

Los puntos singulares a través de los que transcurren las degradaciones térmicas de los catalizadores estudiados se resumen en las Tablas 1.2-1.6.

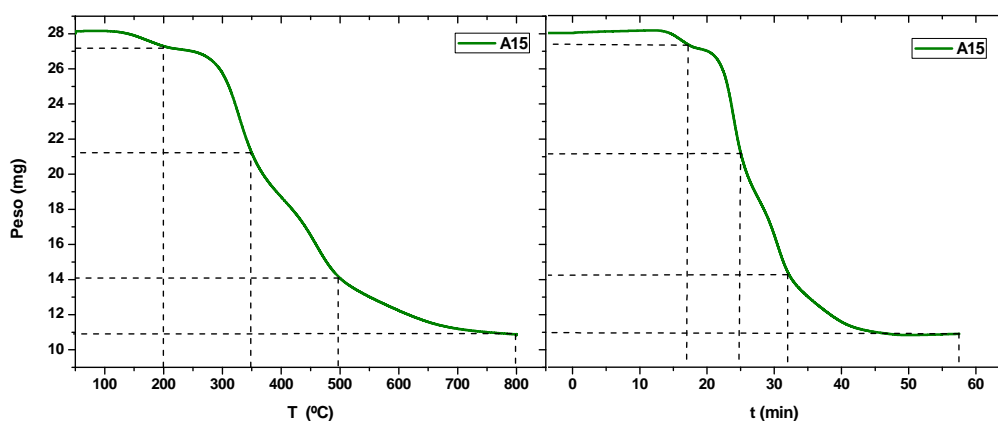


Figura 1.5. Variación de peso frente a a) temperatura y b) tiempo para A15 (50-800 °C, 20 °C/ min)

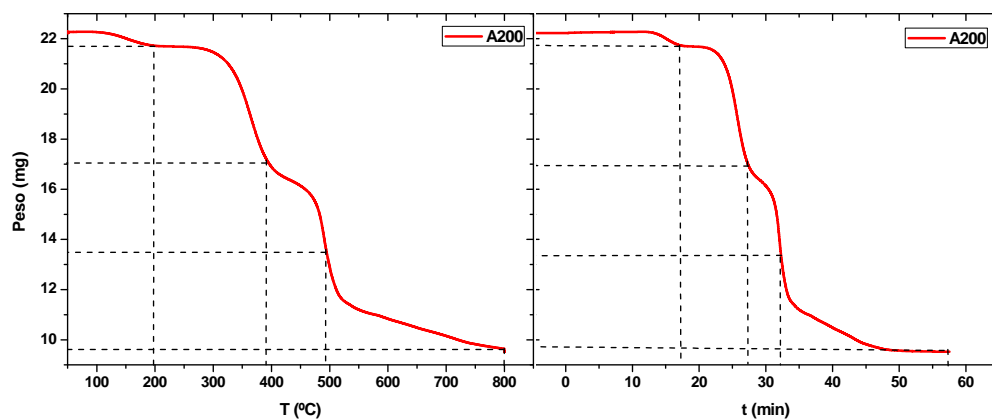


Figura 1.6. Variación de peso frente a a) temperatura y b) tiempo para A200 (50-800 °C, 20 °C/ min)

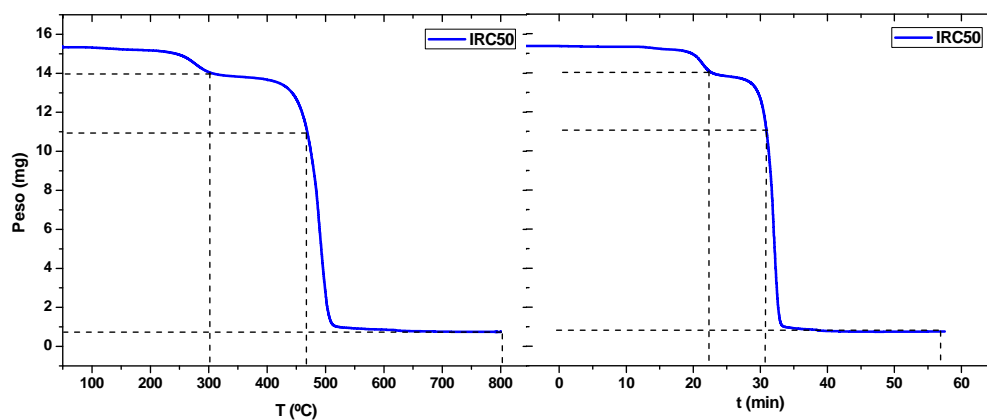


Figura 1.7. Variación de peso frente a a) temperatura y b) tiempo para IRC50 (50-800 °C, 20 °C/ min)

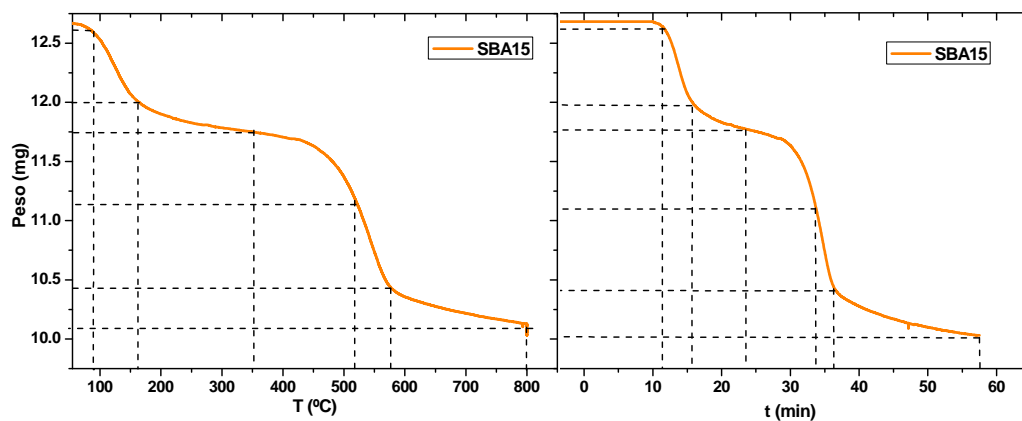


Figura 1.8. Variación de peso frente a a) temperatura y b) tiempo para SBA15 (50-800 °C, 20 °C/ min)

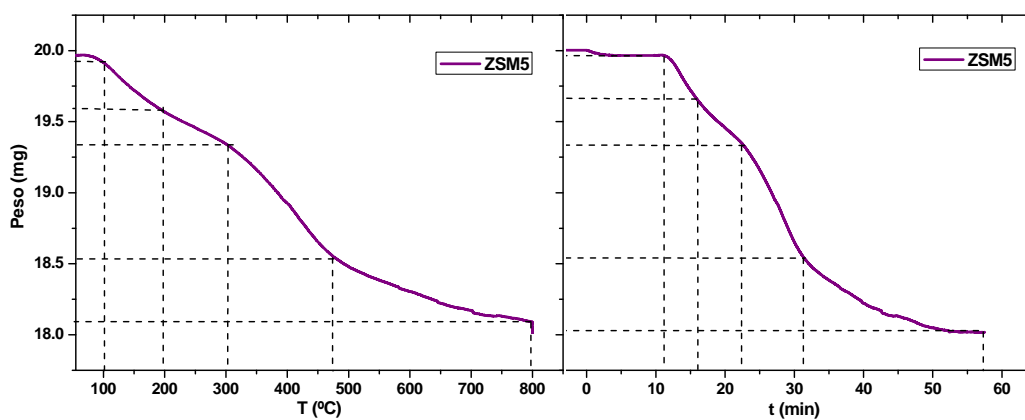


Figura 1.9. Variación de peso frente a a) temperatura y b) tiempo para ZSM5 (50-800 °C, 20 °C/ min)

## CARACTERIZACIÓN CATALIZADORES

Tabla 1.2. Puntos singulares de A15

T (°C)	t (min)	Peso (mg)	Pérdida peso (%)
200	17	27	3,6
350	25	21	25
500	35	14	50
800	48	11	60,7

Tabla 1.3. Puntos singulares de A200

T (°C)	t (min)	Peso (mg)	Pérdida peso (%)
200	17	22	1
400	27	17	23,5
500	33	14	37
800	48	10	55

Tabla 1.4. Puntos singulares de IRC50

<b>T (°C)</b>	<b>t (min)</b>	<b>Peso (mg)</b>	<b>Pérdida peso (%)</b>
300	22,5	14	8,9
450	30	11	28,4
800	48	0,75	95,1

Tabla 1.5. Puntos singulares de SBA15

<b>T (°C)</b>	<b>t (min)</b>	<b>Peso (mg)</b>	<b>Pérdida peso (%)</b>
90	12	12,6	0,6
150	15	12,1	4,5
350	25	11,8	6,9
525	34,8	11,1	12,4
575	36,3	10,5	17,2
800	58	10	21,1

Tabla 1.6. Puntos singulares de ZSM5

<b>T (°C)</b>	<b>t (min)</b>	<b>Peso (mg)</b>	<b>Pérdida peso (%)</b>
100	12,5	19,9	0,5
200	17,5	19,6	2,0
300	22,5	19,3	3,5
475	31,3	18,6	7,0
800	58	18	10,0

Finalmente, en la Figura 1.10. se puede observar una comparación de la pérdida de peso en porcentaje en función de la temperatura para todos los catalizadores estudiados.

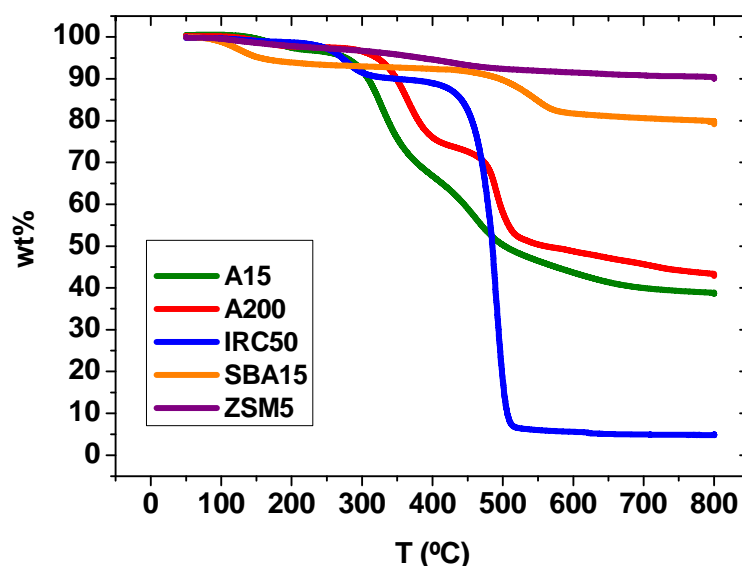


Figura 1.10. Curvas de ATG de A15, A200, IRC50, SBA15 y ZSM5 (50-800 °C, 20 °C/ min)

#### Parámetros cinéticos de la descomposición térmica

A partir de los datos obtenidos mediante la descomposición termogravimétrica de los catalizadores estudiados se puede calcular la cinética de la descomposición de los mismos. Para ello se puede emplear un modelo tipo Arrhenius, ya que aunque las reacciones se ven afectadas por cambios de temperatura y presión, los cambios de presión aplicados en el sistema son pequeños y por lo tanto se pueden considerar despreciables.

Considerando una base de cálculo de 1 L para obtener la evolución de la concentración de los catalizadores con el tiempo y la temperatura, se

## CARACTERIZACIÓN CATALIZADORES

puede representar dicha evolución en función de la conversión. En la Figura 1.11. se representa dicha variación para los diferentes catalizadores.

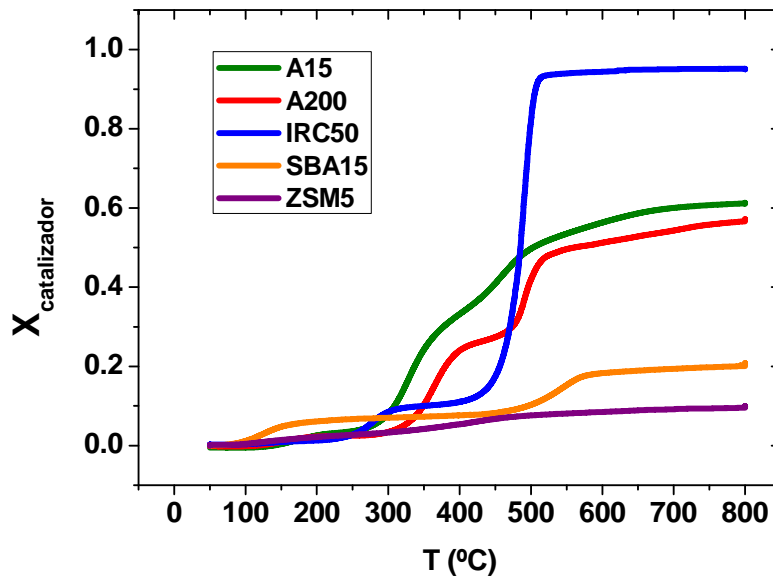


Figura 1.11. Conversión de A15, A200, IRC50, SBA15 y ZSM5 (50-800 °C, 20 °C/ min)

La ecuación utilizada para establecer el modelo cinético es la 1.1.:

$$\frac{dX}{dt} = k_0 \cdot \exp \left[ \frac{-E_A}{R \cdot T} \right] \cdot f(X) \quad \text{ec. 1.1.}$$

Como la reacción de descomposición se lleva a cabo a una velocidad de calentamiento constante, se puede establecer la relación expresada en la ecuación 1.2.

$$T = T_0 + \beta \cdot t \quad \text{ec. 1.2.}$$



Mediante la combinación de las ecuaciones 1.1. y 1.2. puede eliminarse la dependencia con el tiempo y relacionar los cambios en la conversión de la muestra únicamente con la temperatura. De esta manera se obtiene la ecuación 1.3.

$$\frac{dX}{dT} = k_0 \cdot \exp \left[ \frac{-E_A}{R \cdot T} \right] \cdot f(X) \quad \text{ec. 1.3.}$$

Integrando la expresión anterior se llega a la ecuación 1.4.

$$\int_0^X \frac{dX}{f(X)} = g(X) = \frac{k_0}{\beta} \cdot \int_{T_0}^T \exp \left[ \frac{-E_A}{R \cdot T} \right] \cdot dT \quad \text{ec. 1.4.}$$

Para simplificar esta ecuación y reducir los cálculos, puede aplicarse la simplificación propuesta por Coats y Redfren (Coats et al., 1964), que consiste en suponer que  $\left[ 1 - \frac{2 \cdot R \cdot T}{E_A} \right] = 1$ , obteniendo la ecuación 1.5.

$$\ln \frac{g(X)}{T^2} = \ln \frac{k_0 \cdot R}{\beta \cdot E_A} - \frac{E_A}{R \cdot T} \quad \text{ec. 1.5.}$$

Mediante la regresión lineal de esta ecuación se pueden obtener los parámetros cinéticos que describen la reacción producida. Los valores de  $k_0$  y  $E_A$  se calculan a partir de la ordenada en el origen y la pendiente respectivamente.

Suponiendo una reacción de primer orden, el valor de la función  $g(X)$  se calcula mediante la ecuación 1.6. obtenida a partir de la integración de la ecuación de la velocidad en función de la conversión.

$$g(X) = -\ln(1 - X) \quad \text{ec. 1.6.}$$

Sustituyendo los valores de la ecuación 1.6. en la ecuación 1.5. se obtienen los datos necesarios para realizar la regresión lineal, a partir de la cual se obtienen los parámetros cinéticos de la descomposición térmica de los

## CARACTERIZACIÓN CATALIZADORES

diferentes catalizadores. Pueden usarse otros métodos para calcular estos parámetros como el de van Krevelen o Horowitz-Metzger, pero se ha comprobado en bibliografía que los errores que se cometen son mayores (Pérez-Maqueda et al., 2005).

A partir de estos ajustes se obtienen los parámetros cinéticos, que se muestran en la Tabla 1.7 para todos los catalizadores.

Tabla 1.7. Parámetros cinéticos para todos los catalizadores

Catalizador	$k_0$ (s <sup>-1</sup> )	$E_A$ (J/ mol)	$R^2$
A15	6,45E+03	5,00E+04	0,993
A200	1,89E+03	5,09E+04	0,998
IRC50	1,93E+06	6,32E+04	0,994
SBA15	3,41E+02	1,57E+05	0,992
ZSM5	3,08E+02	1,57E+05	0,990

Como se puede observar en la Tabla 1.7., las energías de activación de las resinas de intercambio iónico son muy parecidas entre sí, ya que su descomposición es muy semejante, principalmente entre A15 y A200. SBA15 y ZSM5 presentan valores más elevados ya que resisten temperaturas bastante más altas que las resinas y, por tanto, su descomposición térmica en las condiciones empleadas es más difícil al ser menor la constante cinética asociada a la misma.

*Valoración potenciométrica. Medida de la acidez*

La capacidad de intercambio de los catalizadores se ha determinado por valoración potenciométrica, mediante el procedimiento descrito en el apartado 3. Técnicas caracterización catalizadores del Procedimiento Experimental. Los resultados obtenidos para todos ellos se muestran en la Tabla 1.8.

Como se puede observar, los catalizadores empleados presentan capacidades de intercambio muy diferentes. Así, los valores de acidez se pueden ordenar según la secuencia A15>A200>SBA15>ZSM5>IRC50, siendo la de A15 cuatro veces mayor que la de ZSM5 y diez veces mayor que la de IRC50.

Tabla 1.8. Capacidad de intercambio de los catalizadores estudiados (NaCl 0.5 M y NaOH 0.1 M)

Catalizador	Acidez (eq/ kg)
A15	4,05
A200	2,42
IRC50	0,43
SBA15	1,4
ZSM5	1

### *Microscopía electrónica de barrido (SEM)*

Mediante esta técnica se ha estudiado la morfología de los diferentes catalizadores empleados. Las micrografías realizadas en las resinas de intercambio iónico se muestran en la Figura 1.12.

En el primer caso, correspondiente a A15, se puede observar que el tamaño de partícula es bastante homogéneo; al contrario que en el caso de A200, cuya variedad de tamaño de partículas es mayor. En las micrografías del catalizador IRC50 se puede observar que el tamaño de partícula es mucho menor que en los casos anteriores.

Las micrografías de la sílice mesoestructurada SBA15 y la zeolita ZSM5 se muestran en la Figura 1.13. Como se puede observar, SBA15 presenta una morfología amorfa en la que, en función de los aumentos realizados, se distinguen los filamentos que conforman su estructura. Por el contrario, ZSM5 está formada por una morfología combinada de partes amorfas y cristalinas que le confieren una estructura mucho más rígida.

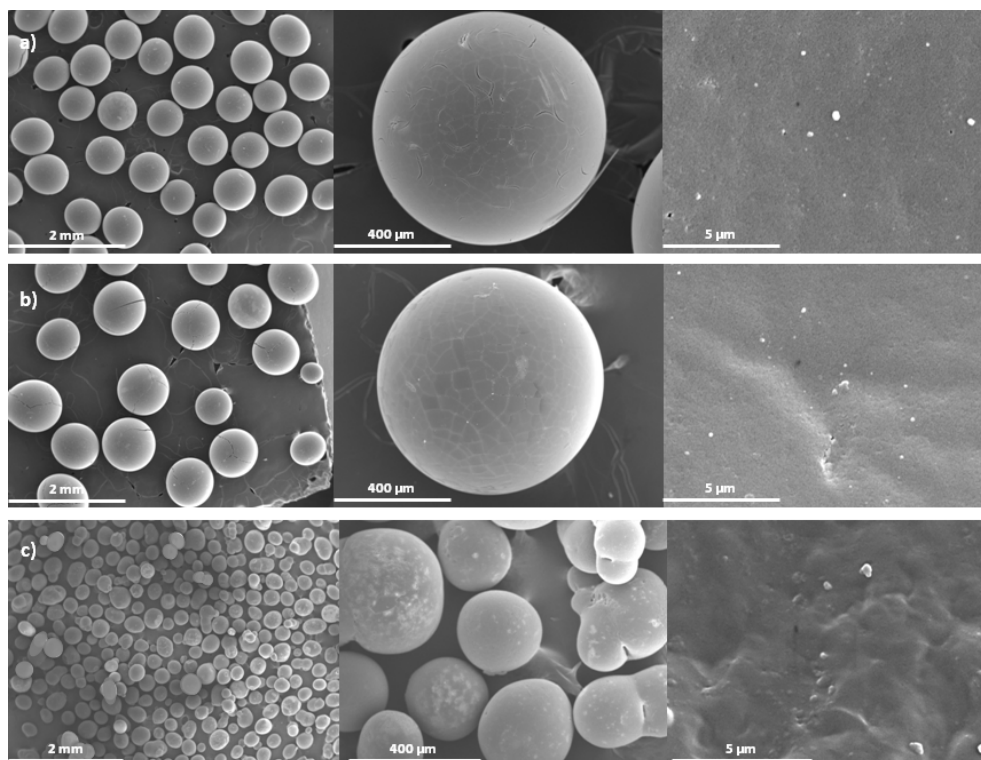


Figura 1.12. Micrografías de las resinas de intercambio iónico a) A15, b) A200 y c) IRC50 antes de la reacción

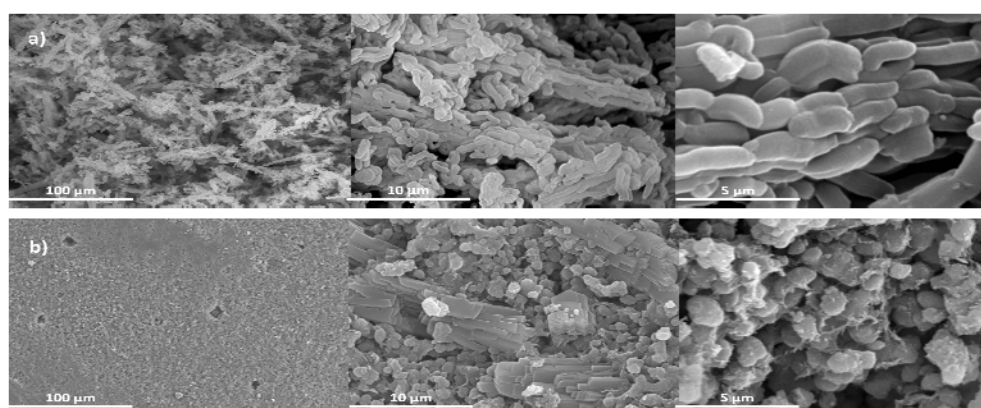


Figura 1.13. Micrografías de a) la sílice mesoestructurada SBA15 y b) la zeolita ZSM5 antes de la reacción

### 1.2. Caracterización después de la reacción

La caracterización de los catalizadores después de la reacción de eterificación se ha llevado a cabo y los resultados obtenidos se han comparado con los alcanzados antes de la reacción.

#### *Adsorción-desorción de nitrógeno*

En las Figura 1.14 y 1.16 se establece una comparación de las isothermas de adsorción-desorción para los catalizadores empleados en este estudio antes y después de la reacción ( $P/P_0=0.98$ ). Por otro lado, en las Figuras 1.15 y 1.17 se muestra la distribución de tamaño de poro en todos los casos.

En las resinas de intercambio iónico comerciales se puede observar un ligero descenso en el volumen de nitrógeno adsorbido a valores de presiones relativas elevados. En el caso de la resina A15 (Figura 1.14 a), esta reducción es cercana al 19 %, mientras que en A200 e IRC50 (Figura 1.14 b y 1.14 c), la disminución es en torno al 23 y al 37 % respectivamente. Estos resultados muestran que el volumen de poro y el área total superficial aparente también disminuyen respecto a los correspondientes a los catalizadores sin usar. La distribución de tamaño de poro no experimenta cambios significativos en ninguno de los casos estudiados, tal y como se muestra en la Figura 1.15.

En el caso del sólido SBA15 y de la zeolita ZSM5 (Figura 1.16) se observa que se produce una disminución muy importante del volumen de nitrógeno adsorbido, en torno a un 89 % y un 80 % respectivamente, lo que refleja que el área superficial aparente y el volumen de poro se reducen

notablemente después de la reacción. Posiblemente porque los poros se encuentren saturados con algún compuesto adsorbido, posiblemente glicerina. En la Figura 1.17 se puede comprobar que el diámetro de poro prácticamente no varía respecto a los catalizadores analizados antes de la reacción.

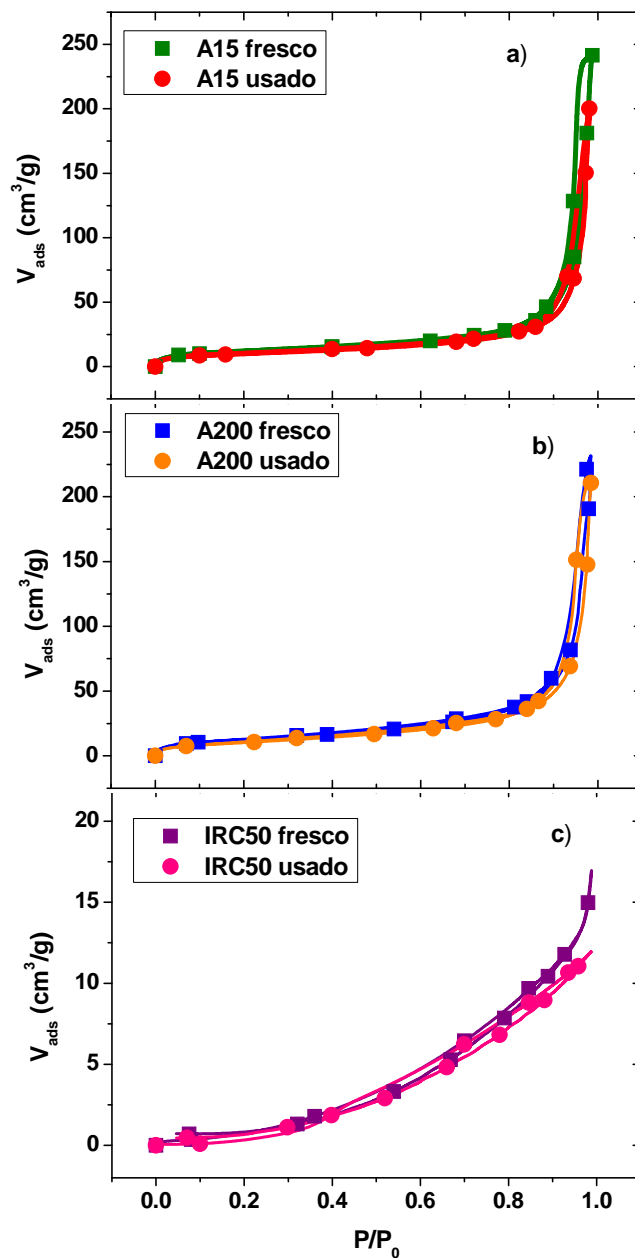


Figura 1.14. Isothermas de adsorción-desorción, antes y después de la reacción, de las resinas de intercambio iónico estudiadas a) A15, b) A200 y c) IRC50



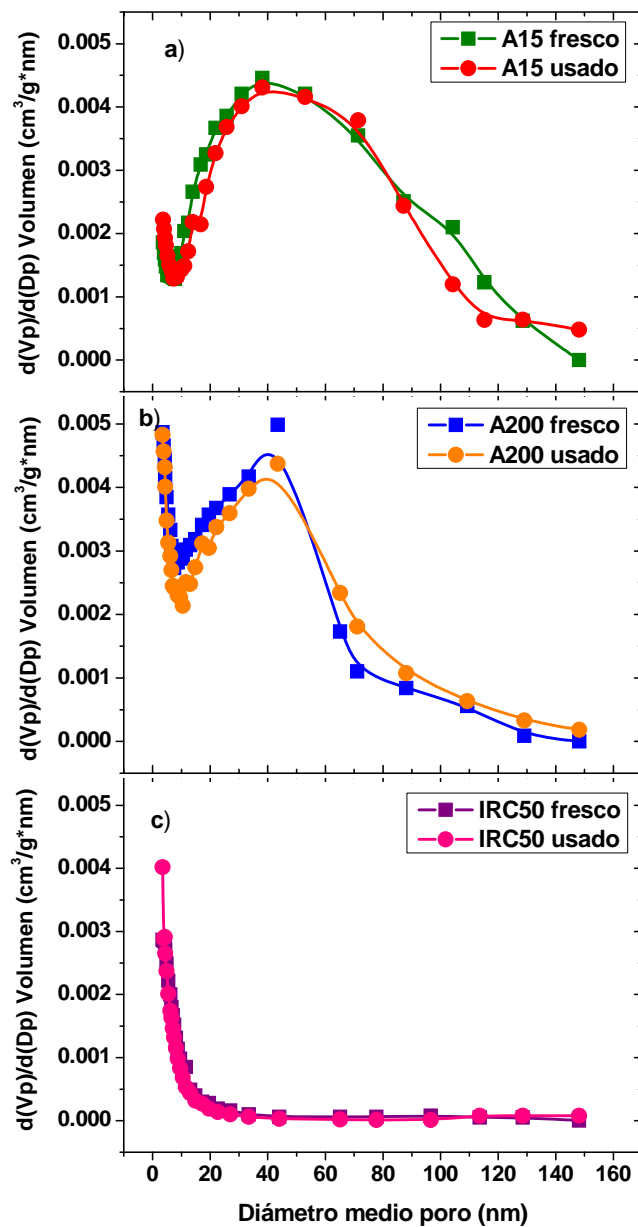


Figura 1.15. Distribución de tamaño de poro, antes y después de la reacción, de las resinas de intercambio iónico estudiadas a) A15, b) A200 y c) IRC50

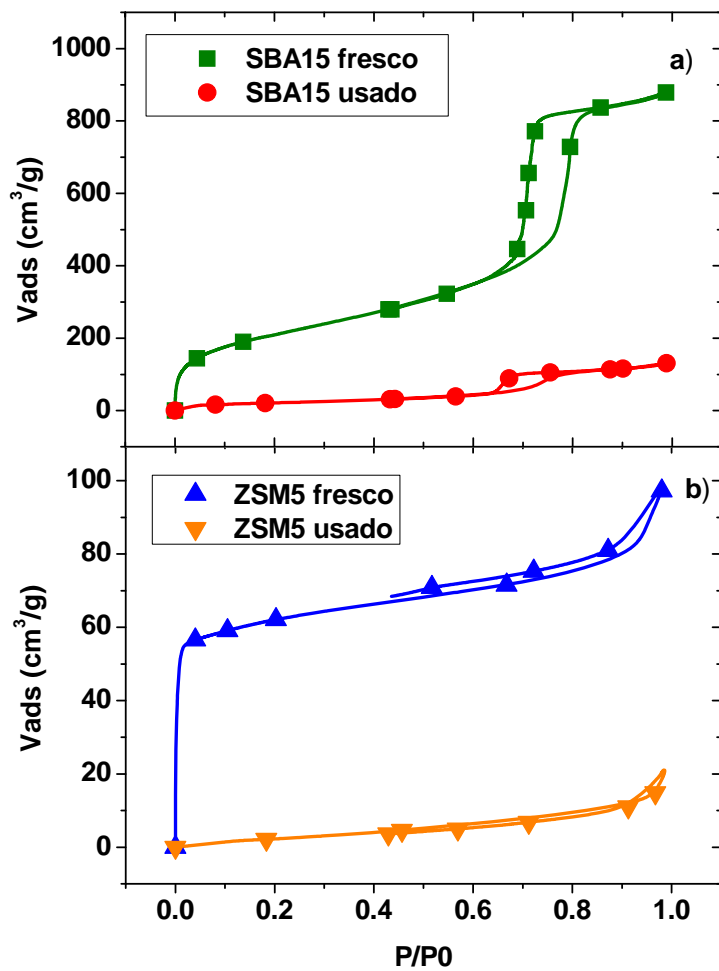


Figura 1.16. Isothermas de adsorción-desorción, antes y después de la reacción, de a) SBA15 y b) ZSM5

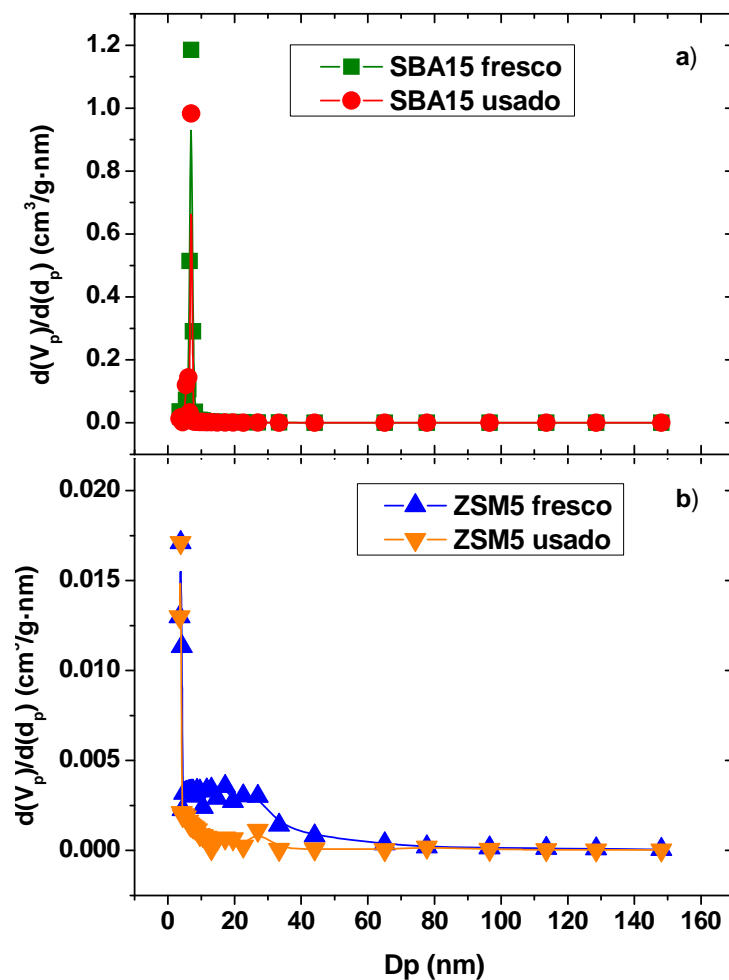


Figura 1.17. Distribución de tamaño de poro, antes y después de la reacción, a) SBA5 y b) ZSM5

En la Tabla 1.9 se resumen los valores de las propiedades texturales antes y después de la reacción para todos los catalizadores estudiados. En ella se puede observar, como ya se ha comentado previamente, que no hay

## CARACTERIZACIÓN CATALIZADORES

grandes cambios en las resinas de intercambio iónico tras la reacción, mientras que en SBA15 y ZSM5 esta diferencia es mucho más acusada.

Tabla 1.9. Propiedades texturales obtenidas para los catalizadores estudiados antes y después de la reacción.

Antes de la reacción			
Catalizador	D <sub>p</sub> (nm)	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)
A15	30	0,34	44
A200	50	0,31	48
IRC50	<6	0,02	4
SBA15	7,2	1,35	773
ZSM5	3,7	0,25	268
Después de la reacción			
Catalizador	D <sub>p</sub> (m)	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)
A15	30	0,30	38
A200	50	0,30	41
IRC50	<6	0,02	4
SBA15	5,8	0,20	79
ZSM5	3,7	0,03	11

*Valoración potenciométrica. Medida de la acidez*

La capacidad de intercambio de los catalizadores después de la reacción se ha evaluado tras un proceso de secado; los resultados obtenidos en todos los casos se muestran en la Tabla 1.10.

Como se puede observar en dicha Tabla, la acidez de A15 no varía significativamente después de la reacción ya que la disminución es menor del 10 %. Sin embargo, A200 e IRC50 sí experimentan una disminución importante de su capacidad de intercambio, en torno a un 54 y un 26 % respectivamente. De la misma manera, SBA15 sufre una disminución de un 36 % en su acidez y ZSM5 de un 70 %, lo que refleja que la mayor parte de los grupos sulfónicos impregnados han perdido su actividad.

## CARACTERIZACIÓN CATALIZADORES

Tabla 1.10. Capacidad de intercambio de los catalizadores estudiados antes y después de la reacción (NaCl 0.5 M y NaOH 0.1 M)

Catalizador	Antes de la reacción (eq/ kg)	Después de la reacción (eq/ kg)
A15	4,05	3,7
A200	2,42	1,12
IRC50	0,43	0,32
SBA15	1,4	0,9
ZSM5	1	0,3

### *Microscopía electrónica de barrido (SEM)*

Los resultados obtenidos en el estudio de la morfología de los catalizadores después de la reacción se muestran en las Figuras 1.18 y 1.19.

En el caso de las resinas de intercambio iónico comerciales se puede observar que la superficie de A15 (Figura 1.18 a) no sufre alteraciones significativas después de la reacción; sólo sería destacable una serie de fracturas que aparecen sobre la superficie del catalizador. Lo más probable es que éstas se deban a la agitación continua a la que está expuesta la resina durante la reacción o al hinchamiento provocado por la glicerina y el agua; la

evaporación de estos compuestos después de la reacción podría dar lugar a pequeñas fracturas en las esferas del catalizador.

Estas mismas fracturas se pueden observar en la superficie de A200 tras su uso (Figura 1.18 b). Al igual que en A15, no hay más cambios significativos en la superficie de dicho catalizador.

Por último, en el caso de la resina IRC50 (Figura 1.18 c) la superficie antes y después de la reacción es muy semejante. Por tanto, se puede afirmar que la reacción no afecta la morfología del catalizador.

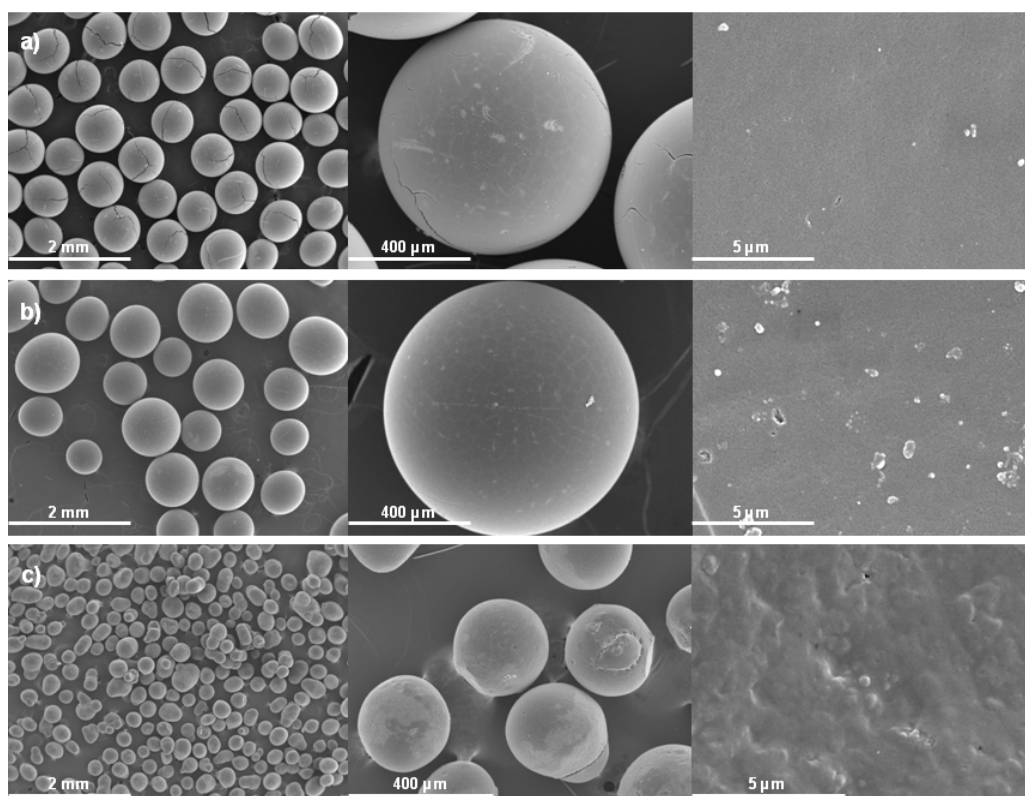


Figura 1.18. Micrografías de las resinas de intercambio iónico a) A15, b) A200 y c) IRC50 después de la reacción

## CARACTERIZACIÓN CATALIZADORES

En el caso del sólido mesoestructurado y de la zeolita ZSM5 que se muestran en la Figura 1.19, tampoco se observan variaciones en la superficie de los catalizadores tras la reacción. En el caso de SBA15 (Figura 1.19 a), la morfología continua siendo amorfa y en las micrografías se aprecia que los filamentos son muy semejantes a los observados antes de la reacción. Por otro lado, en las micrografías de ZSM5 (Figura 1.19 b), las partes amorfas y cristalinas se mantienen después de realizar la reacción. Por tanto, en ninguno de los dos catalizadores se aprecian cambios importantes en la estructura.

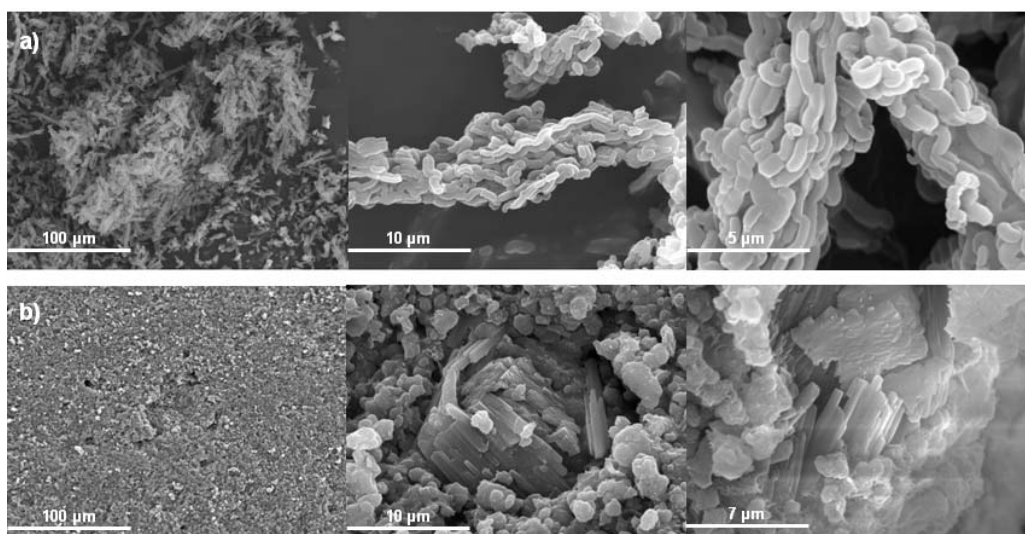


Figura 1.19. Micrografías de a) la sílice mesoestructurada SBA15 y b) la zeolita ZSM5 después de la reacción



#### **1.4. Conclusiones**

En este capítulo se ha estudiado la caracterización de los catalizadores empleados en la eterificación de glicerina con alcoholes, antes y después de la reacción. Las conclusiones más importantes derivadas del presente estudio se enumeran a continuación:

1. Mediante la técnica de adsorción-desorción de nitrógeno se han podido obtener las propiedades texturales más significativas de los catalizadores. De ellas se deduce que A15 presenta el mayor diámetro de poro, mientras que SBA15 tiene el mayor volumen de poro y el área superficial más elevada.

En el caso de las resinas de intercambio iónico no se producen cambios significativos tras la reacción en las citadas propiedades, mientras que en SBA15 y ZSM5 hay un descenso importante en  $S_{\text{BET}}$  y el volumen de poro. En todos los casos, el diámetro de poro permanece prácticamente constante.

2. La técnica de análisis termogravimétrico permite determinar si estos catalizadores pueden emplearse en estos procesos sin producirse una pérdida significativa de masa. A partir de los resultados obtenidos se puede concluir que en todos los casos el empleo de los mismos es adecuado.

Además, el estudio cinético de la descomposición térmica permite determinar que las energías de activación de las resinas de intercambio iónico son muy parecidas entre sí, ya que su descomposición es muy semejante, principalmente entre A15 y A200. SBA15 y ZSM5 presentan valores más elevados ya que resisten temperaturas bastante más altas que las resinas y,

por tanto, su descomposición térmica en las condiciones empleadas es más difícil al ser menor la constante cinética asociada a la misma.

**3.** La medida de la acidez de los catalizadores mediante la técnica de valoración potenciométrica ha permitido ordenar la acidez de estos catalizadores. Así, ésta seguiría la secuencia A15> A200> SBA15> ZSM5> IRC50.

Después de la reacción, los catalizadores que experimentan una mayor disminución son A200 y ZSM5.

**4.** El estudio de la morfología de los catalizadores mediante microscopía electrónica de barrido ha permitido determinar su estructura. Así mismo, se ha podido comprobar que no existen cambios significativos en la superficie de los catalizadores tras la reacción.

### **1.5. Bibliografía**

Chen JH, Chen WR, Gau YY and Lin CH, The preparation of di(2-ethylhexyl)phosphoric acid modified Amberlite 200 and its application in the separation of metal ions from sulfuric acid solution. *React. Funct. Polym.* 56: 175–188 (2003).

Coats AW, Redfern JP. Kinetic Parameters from Thermogravimetric Data. *Nature* 201: 68-69 (1964).

da Silva VJ, Crispim AC, Queiroz MB, Rodrigues Menezes R, Laborde HM, Freire Rodrigues MG. Structural and Morphology Characterization ZSM-5 Zeolite by Hydrothermal Synthesis. *Materials Science Forum*, 543: 660-661 (2010).

Li C, Yang J, Wang P, Liu J and Yang Q, An efficient solid acid catalyst: Poly-p-styrenesulfonic acid supported on SBA-15 via surface-initiated ATRP. *Micropor. Mesopor. Mat.* 123:228-233 (2009).

Linton P, Alfredsson V. Growth and Morphology of Mesoporous SBA-15 Particles. *Sweden Chem. Mater.* 20 (9): 2878-2880 (2008).

Linton P, Hernandez-Garrido JC, Midgley Håkan Wennerström PA, Alfredsson V. Morphology of SBA-15-directed by association processes and surface energies. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11: 10973-10982 (2009).

Miguel Y, Rohr T, Sherrington DC. Structure, Morphology, Physical Formats and Characterization of Polymer Supports in Polymeric Materials in Organic Synthesis and Catalysis, ed by Buchmeiser MR. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, 19-20 (2003).

Pérez-Maqueda LA, Criado JM. The Accuracy of Senum and Yang's Approximations to the Arrhenius Integral. *J. Therm. Anal. Calorim.* 60: 909-915 (2005)

Soldi RA, Oliveira ARS, Ramos LP, César-Oliveira MAF, Soybean oil and beef tallow alcoholysis by acid heterogeneous catalysis. *Appl Catal A-Gen* 361:42–48 (2009).

Zhu Y, Li H, Xu J, Yuan H, Wang J, Li X. Monodispersed mesoporous SBA-15 with novel morphologies: controllable synthesis and morphology dependence of humidity sensing. *Cryst. Eng. Comm.* 13: 402-405 (2011).

Zhu Y, Li H, Zheng Q, Xu J, Li X. Amine-functionalized SBA-15 with uniform morphology and well-defined mesostructure for highly sensitive chemosensors to detect formaldehyde vapor. *Langmuir.* 28(20): 7843-50 (2012).

## **2. ETÉRIFICACIÓN CATALÍTICA DE GLICERINA CON TERT-BUTANOL**

### **2.1. Introducción**

Una de las maneras más interesantes de revalorizar la glicerina consiste en la preparación de alquiléteres mediante la eterificación con alcoholes u olefinas de cadena corta, como ya se ha comentado en la introducción general. Estos éteres pueden destinarse a numerosas aplicaciones, entre ellas aditivos oxigenados para combustibles diésel (diésel, biodiésel y mezclas) (Chang et al., 2011; Lee et al., 2011). De esta manera se consigue el aprovechamiento de un subproducto y se mejora el comportamiento del biodiésel como biocombustible, ya que estos tert-butil-éteres de glicerina son una alternativa muy interesante a los compuestos oxigenados que se utilizan en la actualidad como el metil-tert-butil-éter (MTBE) y el etil-tert-butil-éter (ETBE) (Ancillotti et al., 1998). Debido a que el MTBE no es respetuoso con el medioambiente, su uso se ha prohibido en numerosos países; mientras que los éteres obtenidos con este procedimiento son mucho menos tóxicos, por lo que pueden emplearse para reducir significativamente las emisiones de partículas, de CO y de aldehídos (Kesling et al., 1994; Frusteri et al., 2009).

Mediante la reacción de eterificación de la glicerina se puede obtener una mezcla de mono-tert-butil-éteres (MTBG), di-tert-butil-éteres (DTBG) y tri-tert-butil-éteres (TTBG), de los cuales, los más adecuados para incorporarse como aditivos a los carburantes son los de mayor tamaño (DTBG y TTBG) debido a que presentan una solubilidad más elevada en ellos (Lee et al., 2011; Melero et al., 2008).

La eterificación de la glicerina puede llevarse a cabo en presencia de catalizadores ácido homogéneos, como por ejemplo el ácido *p*-toluenosulfónico (Lee et al., 2011) o líquidos iónicos ácidos de Brønsted (Lee et al., 2010). Sin embargo, desde un punto de vista medioambiental, resulta más adecuado el empleo de catalizadores heterogéneos; tal es el caso de las resinas de intercambio iónico como Amberlyst 15 (Klepáčová et al., 2003; Klepáčová et al., 2005; Pico et al., 2012; Pico et al., 2013). También pueden utilizarse otros tipos de catalizadores heterogéneos como las sílices mesoestructuradas impregnadas con ácido sulfónico (Melero et al., 2008; Pico et al., 2013), las zeolitas de poro grande como H-Y y H-β (Klepáčová et al., 2007) y otros como derivados de cáscara de cacahuete impregnados con ácido sulfónico (Zhao et al., 2010).

La eterificación de glicerina puede llevarse a cabo con diferentes olefinas y alcoholes, entre los que destacan el isobuteno (Lee et al., 2010; Melero et al., 2010; Klepáčová et al., 2007; Melero et al., 2008; Zhao et al., 2010; Silva et al., 2011; Pereira et al., 2011; Behr et al., 2003; Karinen et al., 2006; di Serio et al., 2010) y el *tert*-butanol (Pico et al., 2012; Pico et al., 2013; Chang et al., 2011; Klepáčová et al., 2003; Frusteri et al., 2009; Ozbay et al., 2010; Kiatkittipong et al., 2011).

Otra posibilidad es el empleo de bioalcoholes, por ejemplo el etanol, como agentes eterificantes (Yuan et al., 2011; Pariente et al., 2009). En este caso, se forman principalmente monoéteres de glicerina que pueden emplearse para la fabricación de oxanos y oxolanos con alto índice de octano, con grandes aplicaciones en gasolinas (Kiatkittipong et al., 2011; Melero et al., 2012).

Las reacciones de eterificación con *tert*-butanol (subproducto de la fabricación de polipropileno (Umar et al., 2008)) permiten trabajar en fase

líquida sin necesidad de disolvente ya que los reactivos son miscibles y los éteres obtenidos son solubles en el medio de reacción, al contrario que en el caso del isobuteno (Klepáčová et al., 2003; Frusteri et al., 2009). De esta manera se mejora la transferencia de materia y se evita la oligomerización del isobuteno. Sin embargo, las conversiones obtenidas con este alcohol son notablemente menores que las alcanzadas si se emplea isobuteno como agente eterificante, ya que el agua formada en el primer caso limita considerablemente el equilibrio.

Recientemente, algunos autores han desarrollado un sistema de optimización de la eterificación de glicerina con tert-butanol en función de un algoritmo matemático (Chang et al., 2011). Dicho método puede aplicarse en un sistema real y desconocido permitiendo reducir el número de experimentos de manera considerable. Por otro lado, Al-Lal y colaboradores (Al-Lal et al., 2012) han establecido una nueva ruta que permite sintetizar tert-butil éteres de glicerina mediante tres pasos, partiendo de epiclorhidrina y tert-butanol como materias primas. Puede considerarse una alternativa al proceso de eterificación directa.

Ozbay y colaboradores (Ozbay et al., 2012) han realizado un estudio de la eterificación de glicerina con tert-butanol en un reactor continuo, analizando los efectos de la temperatura y de la composición de la mezcla alimentada, así como de la presión sobre la conversión de la glicerina. Además, han llevado a cabo la eliminación del agua del medio de reacción mediante el empleo de dos zeolitas junto con el catalizador, mejorando la conversión de glicerina alcanzada y la selectividad a diéteres.

En todo caso, uno de los parámetros fundamentales de la eterificación de glicerina, tanto con olefinas como con alcoholes, es la acidez del catalizador empleado. Algunos estudios han analizado la influencia que ejerce

el tipo de catalizador así como su concentración sobre la reacción de eterificación de glicerina con tert-butanol o isobuteno. Por ejemplo, Melero y colaboradores (Melero et al., 2008) emplean la resina Amberlyst 15 entre otros catalizadores para realizar la eterificación con isobuteno.

Frusteri y colaboradores (Frusteri et al., 2009), llevan a cabo la eterificación con tert-butanol en presencia de Amberlyst 15, Nafion y sílice amorfa (SAC-13). Además, estudian la influencia de la concentración de catalizador entre 0,3 y 7,5 wt% respecto a la cantidad inicial de glicerina a 70 °C y 6 h, concluyendo que a medida que aumenta la concentración de catalizador lo hace la conversión de glicerina y que sin catalizador la reacción no tiene lugar. La concentración de catalizador óptima se fija en 1,2 wt% para 6 h de tiempo de reacción. Además, han realizado un experimento reutilizando el catalizador, concluyendo que los resultados son similares a los alcanzados con un catalizador fresco.

Klepáčová y colaboradores (Klepáčová et al., 2003) han estudiado la influencia de la concentración de Amberlyst 15 sobre la reacción de glicerina con tert-butanol entre 2 y 10 wt% a 90 °C y 120 min de tiempo de reacción. La concentración óptima se ha fijado en 5 wt% para esas condiciones de reacción. Los autores comparan los resultados obtenidos empleando esta resina con los alcanzados en presencia de una zeolita de gran tamaño de poro. Estos mismos autores (Klepáčová et al., 2005) también han analizado la influencia del empleo de distintas resinas de intercambio iónico sobre la conversión de glicerina y la distribución de productos en la eterificación con isobuteno a 60 °C. Concluyen que los catalizadores más activos son aquellos que se presentan en forma seca, ya que el agua generada inhibe la actividad de dichas resinas. Además, han observado que el agua de los catalizadores en forma húmeda, así como la generada en el proceso, puede reaccionar con



los éteres (hidrólisis) disminuyendo el rendimiento a di y triéteres por desplazamiento del equilibrio hacia los reactivos.

Otros autores como Lee y colaboradores (Lee et al., 2010) han probado diferentes catalizadores como Amberlyst 15 parcialmente neutralizada o líquidos iónicos en la reacción de eterificación con isobuteno. Además, recomiendan recuperar la resina Amberlyst 15 por filtración, lavarla con metanol y secarla antes de llevar a cabo posibles reutilizaciones.

Además de estos estudios se han llevado a cabo otros centrados en el desarrollo de modelos cinéticos que describen apropiadamente el comportamiento de la glicerina eterificada con tert-butanol o isobuteno. Así, destaca el estudio realizado por Klepáčová y colaboradores (Klepáčová et al., 2007), donde se obtiene un modelo potencial a partir de un esquema de reacción detallado para dos reacciones, la eterificación con isobuteno de glicerina y de etilenglicol, en presencia de Amberlyst 35 (7,5 wt%). En el caso de la eterificación de glicerina consideran una distribución de productos e intermedio de reacción basada en once reacciones de equilibrio. Los autores también aplican un modelo tipo Langmuir-Hinshelwood, pero la incorporación de los parámetros de adsorción causa numerosas dificultades numéricas. Esta reacción se ha llevado a cabo en un disolvente (dioxano, dimetilsulfóxido y sulfolano) a presión autógena y en un rango de temperatura entre 50 y 80 °C.

Otros autores como Behr y colaboradores (Behr et al., 2003) sugieren el empleo de un modelo potencial simplificado, en donde los éteres generados se agrupan en dos especies: monoéteres y éteres de mayor tamaño. La dependencia de las velocidades de reacción con la temperatura se describe mediante la ecuación de Arrhenius y el equilibrio líquido-líquido mediante el modelo NRTL. Todos los experimentos se han realizado a 2 MPa,

2 wt% de concentración de ácido *p*-toluenosulfónico referido a la masa inicial de glicerina y 1200 rpm. La temperatura se ha variado entre 70 y 90 °C con relaciones molares de reactivos IB:G de 1:1 y 2:1.

Lee y colaboradores (Lee et al. 2010) proponen un esquema de tres reacciones en equilibrio consecutivas para describir la eterificación de glicerina con isobuteno, agrupando los productos en monoéteres, diéteres y triéteres. Además, se han considerado dos reacciones secundarias debido a la formación de *tert*-butanol y de oligómeros del isobuteno. Para ello se han empleado diferentes catalizadores como el de ácido *p*-toluenosulfónico, la resina Amberlyst 15 y líquidos iónicos. Las reacciones se han estudiado a 20 bar y 7,5 wt% de catalizador referido a la concentración inicial de glicerina.

La misma reacción ha sido estudiada por di Serio y colaboradores (di Serio et al., 2010), partiendo de una relación molar de reactivos IB:G de 2:1 a 90 °C y 15 bar. Las constantes de equilibrio se han estimado mediante el modelo NRTL para las tres reacciones reversibles consideradas, donde los monoéteres y los diéteres se agrupan en dos sustancias. Las constantes cinéticas se obtienen suponiendo orden dos para todas las reacciones.

Frusteri y colaboradores (Frusteri et al., 2009) sugieren un modelo potencial para describir la reacción principal de eterificación de glicerina con *tert*-butanol, en función de órdenes de reacción empíricos para los dos reactivos obtenidos por ajuste de los resultados experimentales. Los órdenes de reacción respecto a la glicerina y al *tert*-butanol se han determinado mediante el método de exceso. La distribución de productos no está incluida en el citado modelo.

Por último, Kiatkittipong y colaboradores (Kiatkittipong et al., 2011) proponen dos modelos cinéticos agrupados para describir la eterificación de glicerina con *tert*-butanol: uno potencial basado en actividades y en fracciones

molares y otro Langmuir-Hinshelwood, donde sólo se tiene en cuenta los compuestos que se adsorben más fuertemente al catalizador, siendo este último el que proporciona el mejor ajuste de los datos experimentales. Los parámetros cinéticos se han calculado mediante la ecuación de Arrhenius y las constantes de equilibrio con el método de contribución de grupos de Gani.

El objetivo de este capítulo es el estudio de la reacción de eterificación de glicerina con tert-butanol analizando la influencia de diversas variables. Entre otras, se va a seleccionar el catalizador más adecuado para llevar a cabo la reacción y su posible regeneración, y a determinar las reacciones a través de las que transcurre el proceso. Además, se va a comprobar cómo afecta la composición de la mezcla de reacción así como la presión de trabajo a la conversión de reactivos y a la distribución de productos. Por último, se va a analizar la influencia de la temperatura y la concentración de catalizador sobre las diferentes reacciones, estableciendo dos modelos, uno simplificado y otro desarrollado, que predigan el comportamiento de reactivos y productos.

## 2.2. Estudio del esquema de la reacción

Para llevar a cabo este estudio se han realizado diversos experimentos que se indican en la Tabla 2.1. En ellos se han mantenido constantes las condiciones de operación y se han variado los compuestos de partida.

Tabla 2.1. Condiciones experimentales del estudio del esquema de la reacción

Reactivos	Relación Molar	T (°C)	Catalizador (Wt%)	t (min)
TB+G	4:1	60	7,5	0-480
TB+M	4:1	60	7,5	0-480
TB	-	60	7,5	0-480
G	-	60	7,5	0-480

A partir de estas reacciones se ha concluido que la reacción objeto de estudio, es decir, TB+G, da lugar a cinco productos principales: dos monoéteres y dos diéteres: 1-tert-butoxi-propano-2,3-diol (M1), 2-tert-butoxi-propano-1,3-diol (M2), 1,3-di-tert-butoxi-propan-2-ol (D1) y 1,2-di-tert-butoxi-propan-3-ol (D2), así como un triéter: 1,2,3-tri-tert-butoxi-propano (T) previamente identificados en bibliografía (Jamróz et al., 2007).

Por otro lado, si se pone en contacto únicamente el TB con el catalizador A15 tiene lugar la deshidratación del mismo dando lugar a IB y H<sub>2</sub>O, lo que influye negativamente en la tertbutilación de la glicerina mediante

un consumo improductivo de TB. Por el contrario, la G en medio ácido, en las condiciones de reacción estudiadas, no da lugar a ningún producto.

Cuando se estudia la reacción partiendo de TB y M se obtienen principalmente diéteres e IB como subproducto de la deshidratación del TB. En ningún caso se ha detectado la presencia de dímeros de isobuteno ya que éste se encuentra en baja concentración y la presencia de tert-butanol desfavorece la selectividad hacia ese producto al igual que en otras reacciones para producir hidrocarburos  $C_8$  (Karinen et al., 2006; Honkela et al., 2003).

De esta manera, se puede decir que la tertbutilación de la glicerina da lugar a una serie de reacciones de equilibrio catalizadas por ácidos tal y como se propone en bibliografía para el caso de la eterificación de glicerina con isobuteno (Melero et al., 2008; Klepáčová et al., 2006 y 2007; Behr et al., 2003; Karinen et al., 2006).

Estos resultados permiten establecer el siguiente esquema de reacción (Figura 2.1).

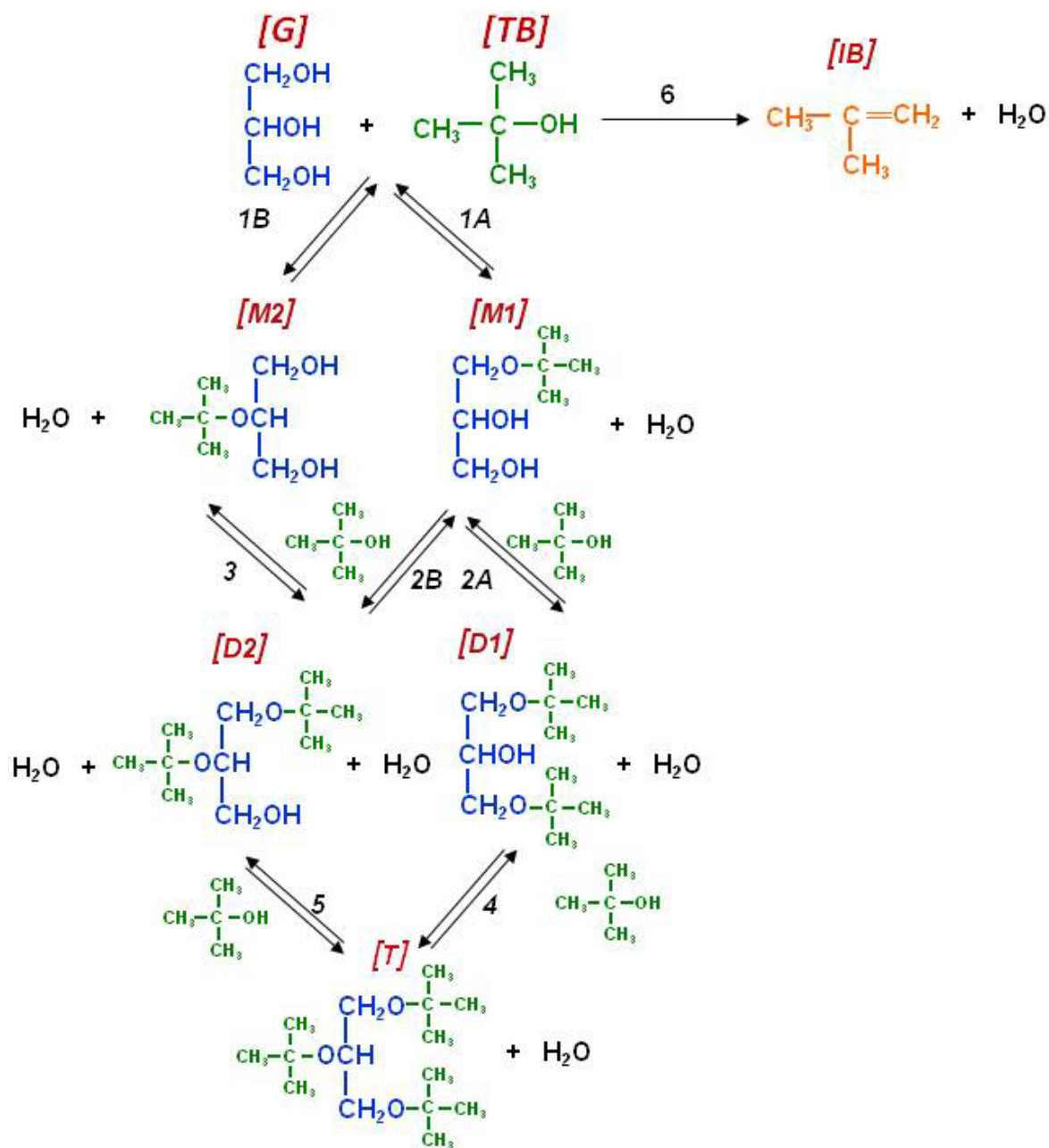


Figura 2.1. Esquema de la reacción de eterificación de la glicerina con tert-butanol.

### 2.3. Selección del catalizador

El estudio de la selección del catalizador para la eterificación de la glicerina con tert-butanol se ha llevado a cabo bajo las condiciones experimentales indicadas en la Tabla 2.2. Para llevar a cabo este estudio se han probado cinco catalizadores diferentes manteniendo la relación molar de reactivos, la temperatura y la concentración de catalizador constantes.

Tabla 2.2. Condiciones experimentales del estudio de la selección del catalizador

Catalizador	TB:G	T (°C)	Catalizador (Wt%)	t (min)
A15	4:1	60	7,5	0-480
A200	4:1	60	7,5	0-480
IRC50	4:1	60	7,5	0-480
SBA15	4:1	60	7,5	0-480
ZSM5	4:1	60	7,5	0-480

En la Figura 2.2a y b se puede observar la evolución de la conversión de reactivos con el tiempo para los diferentes catalizadores empleados. A partir de estos resultados se puede concluir que la conversión más alta, tanto en glicerina como tert-butanol, se obtiene empleando Amberlyst 15. En ese

caso, el equilibrio se alcanza a partir de los 240 min aproximadamente, con unas conversiones en torno a 0,8 y 0,35 de glicerina y tert-butanol respectivamente.

Por otro lado, A200 muestra conversiones menores en ambos reactivos y además no se alcanza el equilibrio al tiempo final de reacción de 480 min. En la Tabla 1.1. de caracterización de catalizadores, se puede comprobar que las propiedades texturales de ambos catalizadores son muy semejantes. Sin embargo, aunque la accesibilidad a los centros ácidos sea parecida, la concentración de los mismos varía ya que A15 es más ácida que A200 (Tabla 1.8, Caracterización de catalizadores), lo que podría explicar la diferencia en la conversión de reactivos.

En el caso de SBA15, se obtienen valores muy similares a los alcanzados con A200. Como se muestra en la Tabla 1.1 (1.1. Caracterización de catalizadores), el volumen de poro y el área BET de SBA15 son mayores que en A200, sin embargo ésta es más ácida y su diámetro de poro es mayor. De estos resultados se podría deducir que, aunque ambos parámetros son importantes, una mayor acidez favorece más la reacción de eterificación de glicerina que una mayor facilidad para acceder a los sitios ácidos.

La reacción llevada a cabo con ZSM5 produce conversiones de glicerina menores que SBA15, en torno a 0,3.

IRC50 muestra valores muy bajos tanto de acidez como de área superficial aparente y tamaño de poro, lo que dificulta el acceso a los centros ácidos e impide la difusión de las moléculas durante la reacción. De esta manera, se puede decir que el poco desarrollo de la estructura porosa y la baja acidez son los responsables de la baja actividad de este catalizador (Klepáčová et al., 2007; Frusteri et al., 2012). Como se puede observar en la Figura 2.2b, la conversión de TB es en torno a 0,1, por lo que se puede decir



que este catalizador presenta cierta actividad en la deshidratación de tert-butanol para formar isobuteno.

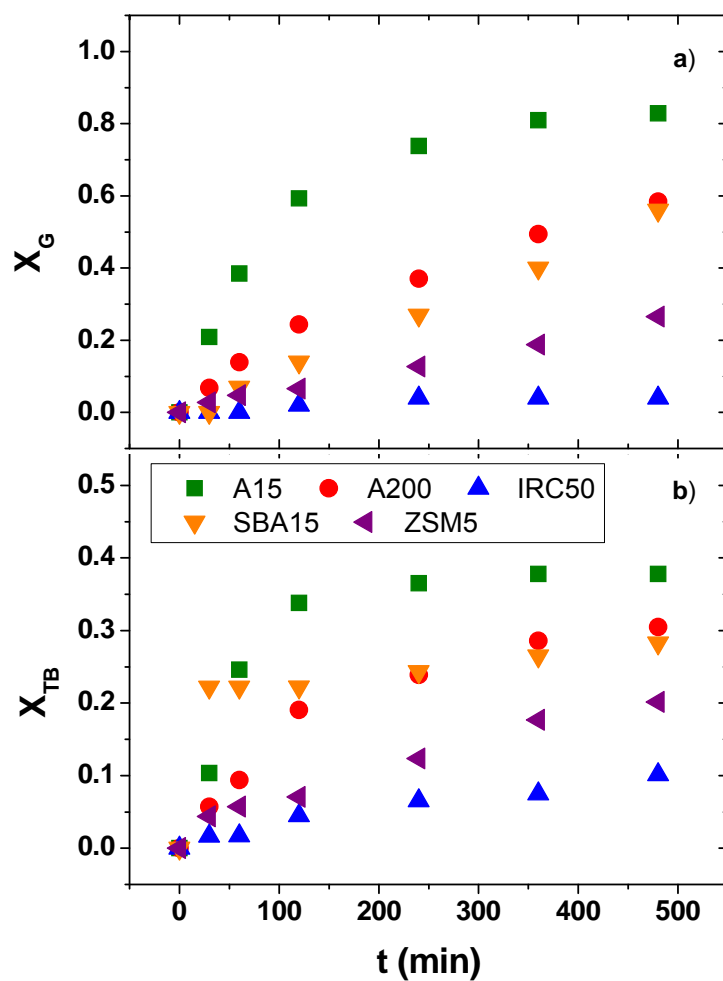


Figura 2.2. Evolución de la conversión de reactivos con el tiempo a) glicerina, b) tert-butanol ( $T=60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 7,5 wt%, TB:G=4:1)

En la Figura 2.3. se muestra la evolución de los monoéteres (a) y diéteres (b) con el tiempo empleando los diferentes catalizadores estudiados. La selectividad a los productos se ha definido como se muestra en la ecuación 2.1.

$$S = \frac{\text{Concentración Producto}}{\text{Greaccionada}} \times 100 \quad \text{ec. 2.1}$$

En la primera figura, la distribución de monoéteres sigue el orden contrario al de la conversión de glicerina y la distribución de diéteres; es decir, a medida que aumenta la conversión de glicerina se favorece la formación de diéteres pero la formación de monoéteres disminuye al tratarse de un producto intermedio, como se ha visto en la Figura 2.1. En el caso de A15, la diferencia es muy alta con el resto de catalizadores, ya que se alcanzan unas selectividades en torno al 20 %.

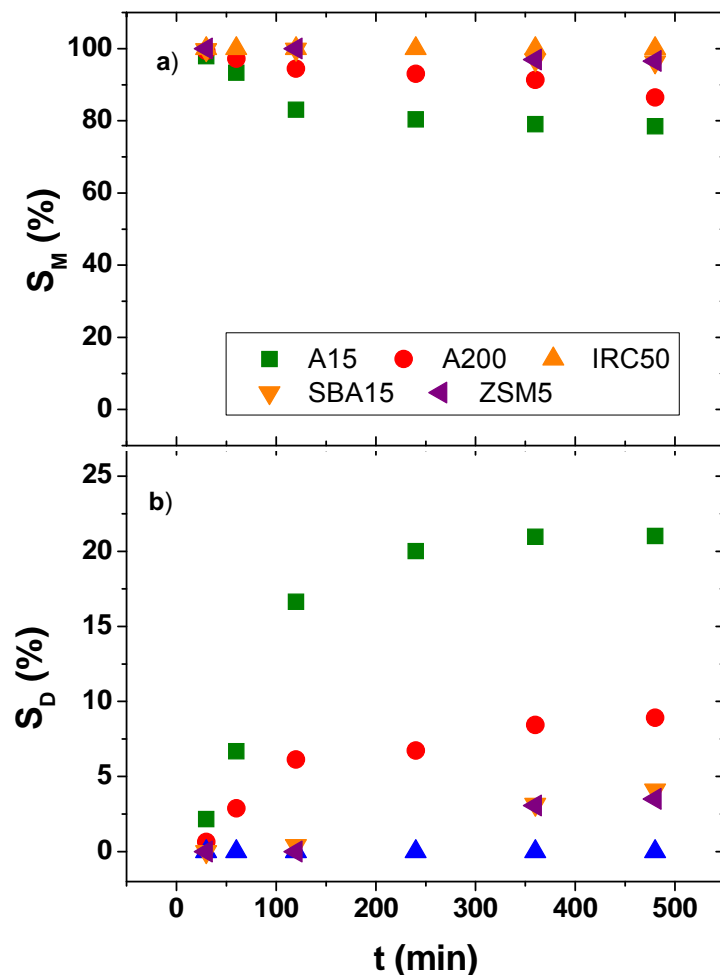


Figura 2.3. Evolución de la selectividad de productos con el tiempo a) monoéteres, b) diéteres ( $T=60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 7,5 wt%, TB:G=4:1)

En la Figura 2.4. se muestra una comparación del comportamiento de los catalizadores al tiempo final de reacción (480 min) en función de la conversión de glicerina y la distribución de productos. Como se puede observar, la mayor conversión de glicerina se alcanza con A15, igual que en el caso de la selectividad a diéteres. En A200 y SBA15 la conversión de

glicerina es muy parecida, sin embargo se puede comprobar que la selectividad a diéters es mayor en el caso de A200, mientras que SBA15 es más selectiva a monoéteres al tiempo de reacción estudiado. Por otro lado, ZSM5 presenta una conversión de glicerina algo menor pero con una distribución de productos muy parecida a SBA15 ya que, como se mostraba en la Tabla 1.1 de Caracterización de catalizadores, su tamaño de poro es del mismo orden de magnitud. Sin embargo su acidez es menor, por lo que la reacción transcurre más lentamente. Por último, IRC50 muestra la menor conversión a glicerina, siendo los monoéteres los únicos productos obtenidos.

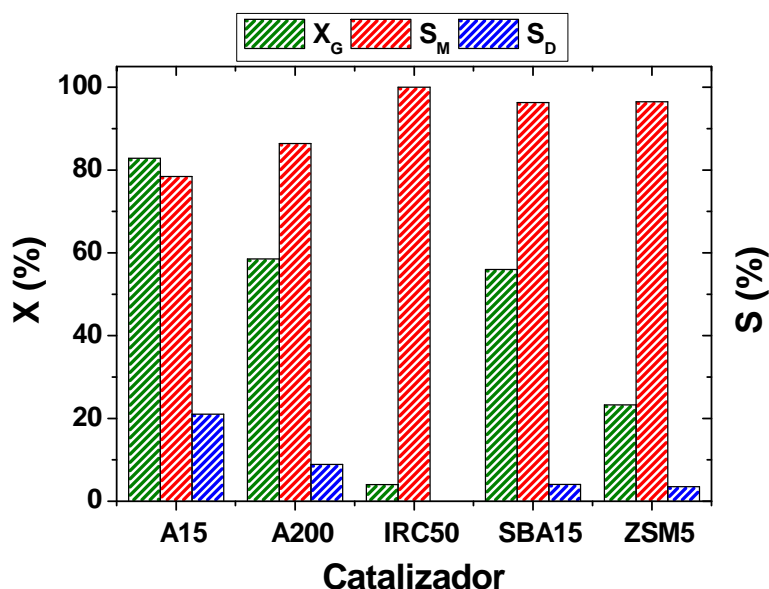


Figura 2.4. Conversión de glicerina y selectividad a éteres sobre los diferentes catalizadores estudiados (A15, A200, IRC50, SBA15 y ZSM5) a 60 °C, 7,5 wt%, TB:G=4:1 y t=480 min.

En la Figura 2.5. se compara la selectividad obtenida para los productos principales de la reacción cuando la conversión de glicerina es 0,5.

En este caso no se han incluido los catalizadores ZSM5 e IRC50 por no alcanzar dicha conversión.

Se puede observar en esta Figura que la selectividad a monoéter y diéter es muy parecida en el caso de A15 y A200 (en torno a 90 y 10 % respectivamente). Estos resultados podrían deberse a que la distribución de tamaño de poro y el volumen de poro son muy parecidos en ambos casos; sin embargo, la reacción química con A200 es mucho más lenta debido a su menor acidez, por lo que a un mismo tiempo de reacción (Figura 2.4.) no se alcanzan los mismos valores. Un caso similar es el de SBA15, cuya estructura porosa es mayor que en A15 y A200, pero como su acidez es mucho menor, la reacción transcurre a menor velocidad.

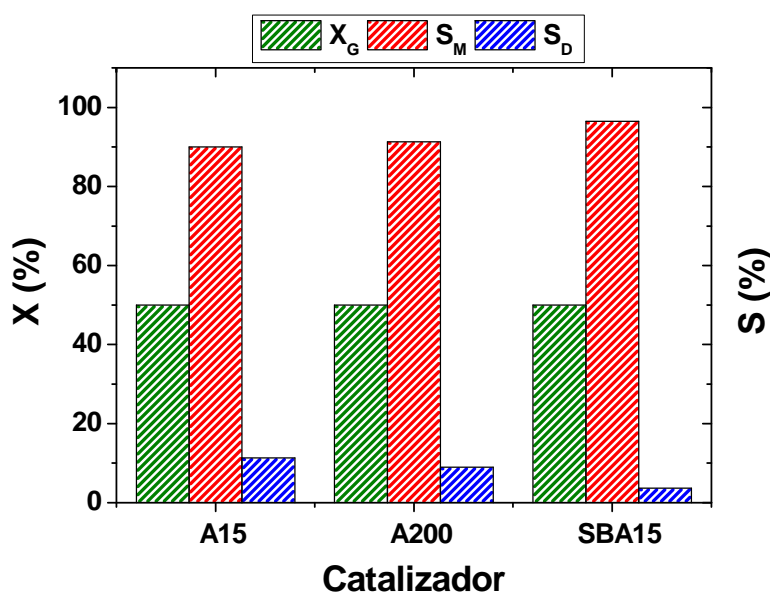


Figura 2.5. Selectividad a éteres sobre los diferentes catalizadores estudiados (A15, A200 y SBA15) a 60 °C, 7,5 wt%, TB:G=4:1 y  $X_G=0,5$ .

A partir de estos resultados se puede concluir que, el catalizador más adecuado de entre los estudiados para llevar a cabo la reacción de eterificación de glicerina con tert-butanol es la resina de intercambio iónico Amberlyst 15. Por tanto, se va a continuar este trabajo empleando esta resina comercial.

### **2.4. Influencia de la presión. Formación de isobuteno**

Este estudio se ha llevado a cabo para comprobar la influencia que puede tener la formación de isobuteno sobre los resultados obtenidos, ya que éste podría diluirse y reaccionar con la glicerina para dar lugar a los mismos productos que el tert-butanol. Para ello se ha llevado a cabo una serie de experimentos que se muestran en la Tabla 2.3. En ella se indica que se han estudiado dos temperaturas a tres presiones cada una; la presión autógena se refiere a la que varía libremente en función de la cantidad de gas que se genere. En estos experimentos, el reactor comienza con 1 atm de  $N_2$  y suele aumentar hasta unas 4-5 atm en función de la temperatura empleada. Para hacer los otros dos bloques de experimentos se ha fijado la presión deseada, 1 y 5 atm que corresponden aproximadamente a los límites de la presión autógena, y mediante un sistema de venteo se ha ido liberando el gas generado para mantener constante dicha variable.

Tabla 2.3. Condiciones experimentales del estudio de influencia de la presión

P (atm)	T (°C)	Catalizador (Wt%)	TB:G	t (min)
1	60	7,5	4:1	0-480
5	60	7,5	4:1	0-480
Autógena	60	7,5	4:1	0-480
1	80	7,5	4:1	0-480
5	80	7,5	4:1	0-480
Autógena	80	7,5	4:1	0-480

A partir de estos experimentos se han obtenido los resultados de conversión de glicerina que se muestran en la Figura 2.6. La evolución de la conversión de reactivos es muy semejante a las tres presiones estudiadas y en ambas temperaturas. Algunos autores destacan que a mayores presiones se alcanza antes el equilibrio de la glicerina (Frusteri et al., 2009); sin embargo, en este caso los resultados a lo largo de todo el intervalo de tiempo son muy similares ya que las reacciones en estado líquido no se ven afectadas por las variaciones de presión del sistema.

Los mismos resultados se obtienen al representar la evolución de la selectividad a mono y diéteres (Figura 2.7.), los valores alcanzados en ambos casos son muy parecidos. Las diferencias se encuentran principalmente en el

incremento de temperatura, donde la disminución de M se hace más acusada al producirse un aumento en el D formado.

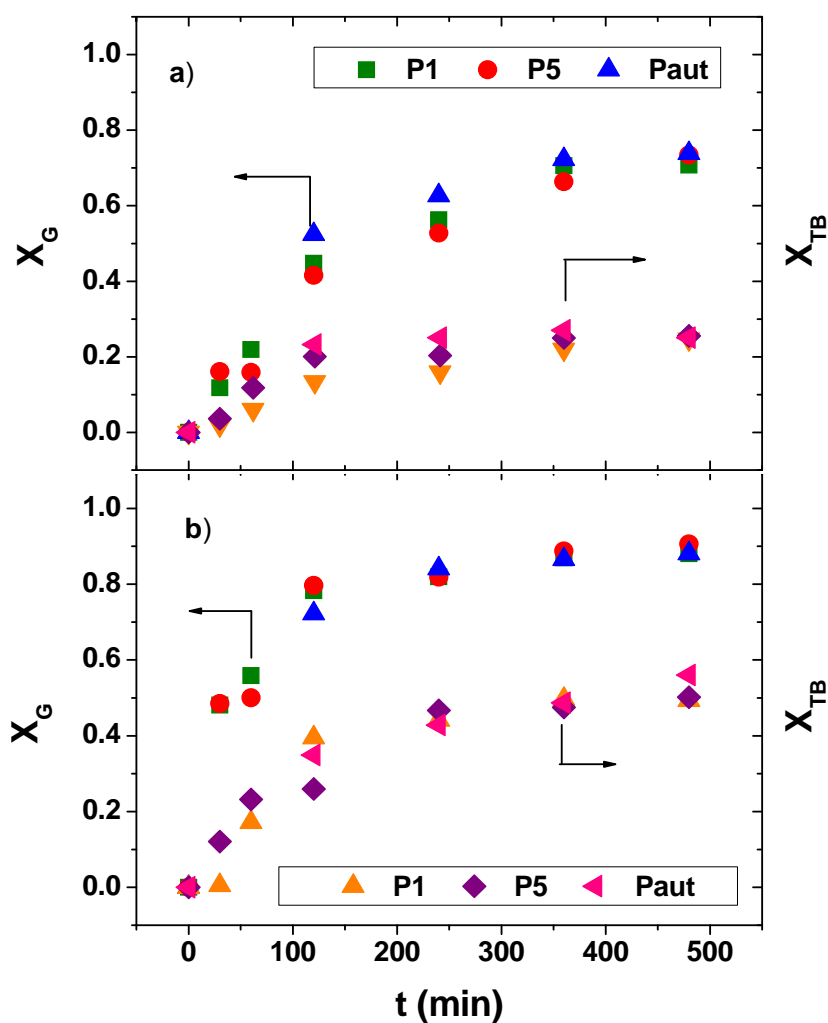


Figura 2.6. Evolución de la conversión de reactivos a diferentes presiones a)  $T=60\text{ }^{\circ}\text{C}$  y b)  $T=80\text{ }^{\circ}\text{C}$  (7,5 wt%, TB:G=4:1)



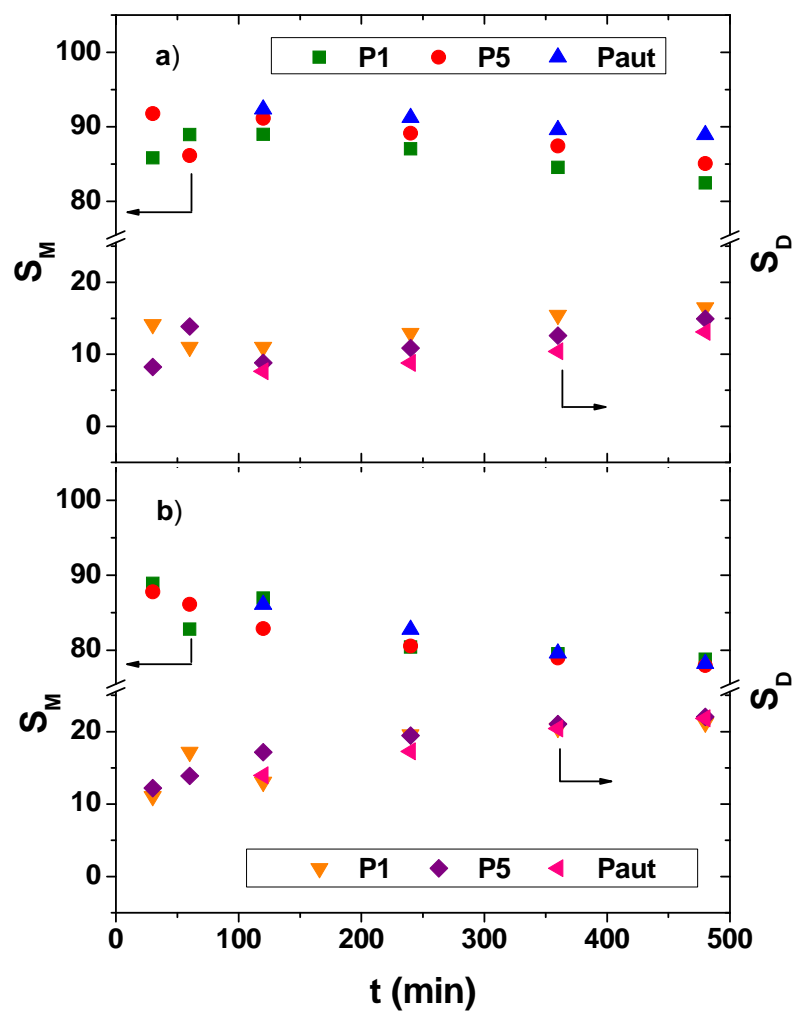


Figura 2.7. Evolución de la selectividad de M y D a diferentes presiones a)  $T=60$  °C y b)  $T=80$  °C (7,5 wt%, TB:G=4:1)

Por otro lado, si se estudia la influencia de la presión y la temperatura sobre la formación de IB (único producto gaseoso), se obtienen los resultados representados en la Figura 2.8. En ella se puede observar que, al aumentar la presión en ambas temperaturas, la selectividad a isobuteno disminuye según el principio de Le Chatelier, ya que el equilibrio se desplaza hacia donde hay menos moles de gas. Según el mismo principio, se puede observar que al aumentar la temperatura el equilibrio se desplaza hacia la formación de productos al tratarse de una reacción endotérmica (Pico et al., 2012; Kato et al., 1996).

A la vista de estos resultados se puede concluir que la presión no tiene influencia sobre el sistema, ya que el rango de trabajo no es suficiente para mantener el isobuteno en fase líquida y que reaccione con la glicerina. Según datos bibliográficos, para que la reacción de isobuteno tenga una contribución significativa en la eterificación de glicerina debe trabajarse a 20 atm (Behr et al. 2001; Lee et al., 2010; Liu et al., 2013), muy por encima de los valores aquí empleados.

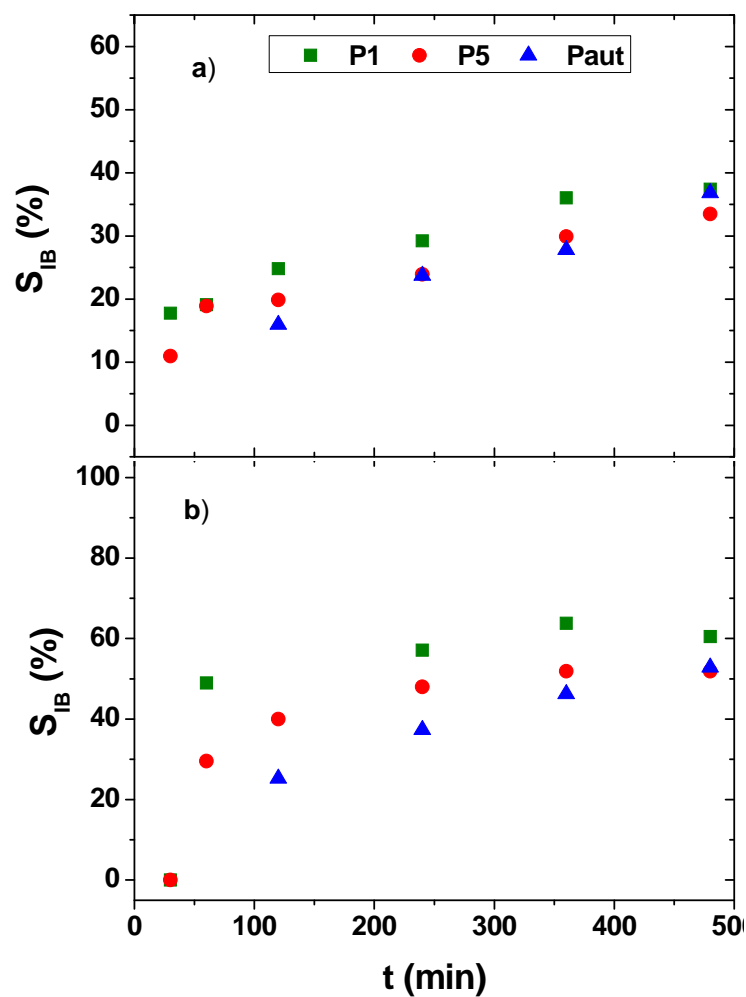


Figura 2.8. Evolución de la selectividad de IB a diferentes presiones a)  $T=60$  °C y b)  $T=80$  °C (7,5 wt%, TB:G=4:1)

### 2.5. Influencia de la relación molar de reactivos

En el estudio de este proceso se ha llevado a cabo el análisis de la influencia de la relación molar de reactivos sobre las conversiones de los reactivos y la distribución de productos. Para ello se ha realizado una serie de experimentos cuyas condiciones de operación se muestran en la Tabla 2.4, en los que se ha mantenido constante tanto la temperatura como la concentración de catalizador.

Tabla 2.4. Condiciones experimentales del estudio de la influencia de la relación molar de reactivos

TB:G	T (°C)	Catalizador (Wt%)	t (min)
3:1	60	7,5	360
4:1	60	7,5	360
5:1	60	7,5	360

A partir de estos experimentos se ha observado que, como muestra la Figura 2.9, se produce un incremento en la conversión de glicerina a medida que aumenta la relación molar TB:G de 3:1 a 4:1. Sin embargo, un incremento mayor, esto es de 4:1 a 5:1, produce un efecto poco significativo en la citada conversión. Estos resultados coinciden con los obtenidos en estudios previos de eterificación de glicerina con tert-butanol y Amberlyts 15 (Klepáčová et al.,

2006), así como las reacciones llevadas a cabo con isobuteno y otros catalizadores (Zhao et al., 2010).

En la Figura 2.10 se muestra la variación de los productos obtenidos en función de la relación molar de reactivos. Como se puede observar, la distribución de los productos principales no se ve afectada excesivamente, aunque se observa una ligera disminución en la formación de monoéter al aumentar la presencia de tert-butanol, mientras que el diéter aumenta ligeramente. Además, a medida que aumenta la relación molar de reactivos y la presencia de tert-butanol es mayor, también aumenta la formación del producto secundario isobuteno. Por todas estas razones, se ha decidido fijar la relación molar TB:G=4:1 como la óptima para llevar a cabo el resto del estudio.

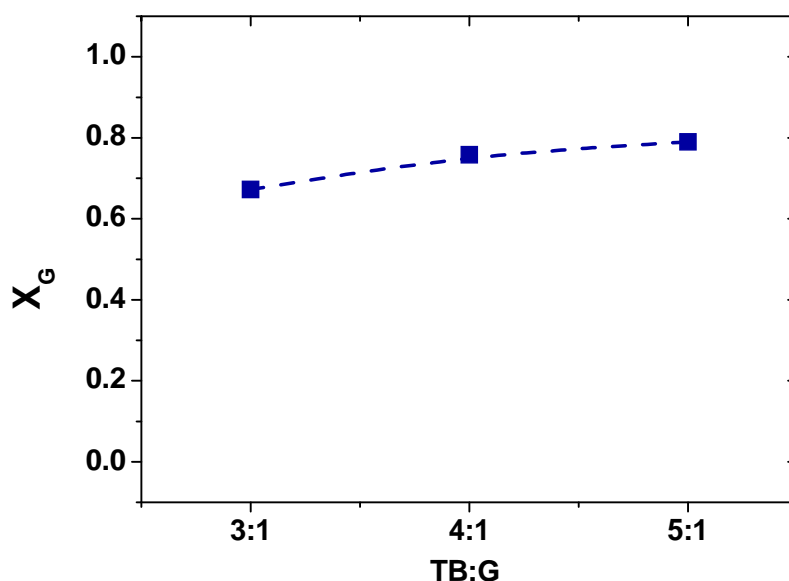


Figura 2.9. Influencia de la relación molar de reactivos TB:G en la conversión de glicerina ( $T=60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 7,5 wt%,  $t=360\text{ min}$ )

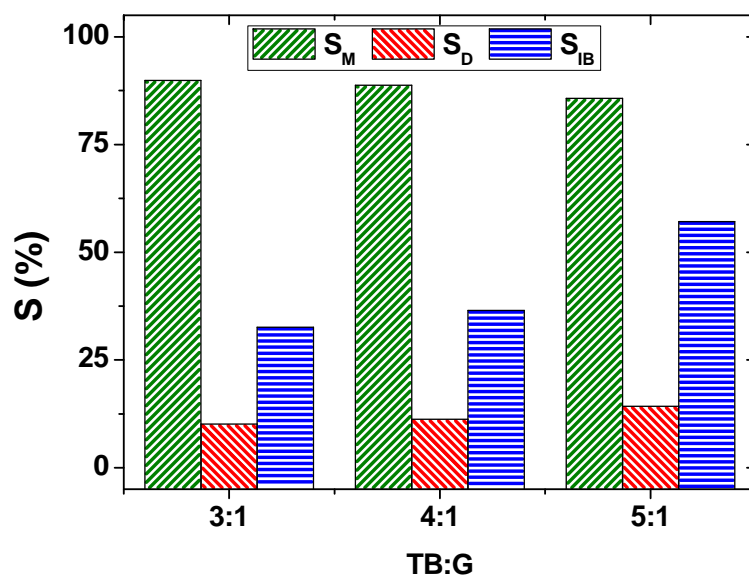


Figura 2.10. Influencia de la relación molar de reactivos TB:G en la selectividad a productos (T=60 °C, 7,5 wt%, t=360 min)

## 2.6. Cálculo del Módulo de Thiele y del Factor de Efectividad

Para llevar a cabo un estudio de las posibles limitaciones internas a la transferencia de materia en el sistema, se ha realizado el cálculo del Módulo de Thiele y del Factor de Efectividad.

El módulo de Thiele se ha calculado en función de la expresión que corresponde a las partículas esféricas en una ecuación de primer orden, debido a la complejidad del sistema de reacción estudiado. La ecuación correspondiente se muestra a continuación (ecuación 2.2.)

$$\phi = \frac{dp}{6} \cdot \sqrt{\frac{k \cdot \rho_p}{D_e}} \quad \text{ec. (2.2.)}$$

donde:

$d_p$  es el diámetro de partícula (cm)

$k$  es la constante cinética de primer orden ( $\text{cm}^3/\text{g} \cdot \text{s}$ )

$\rho_p$  es la densidad de la partícula ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )

$D_e$  es el coeficiente de difusividad efectivo ( $\text{cm}^2/\text{cm} \cdot \text{s}$ )

La difusividad efectiva  $D_e$  de un compuesto  $j$  se expresa como (ecuación 2.3.)

$$D_e = \frac{\varepsilon \cdot D_{AB}}{\tau} \quad \text{ec. (2.3.)}$$

donde  $\tau$  (tortuosidad) es 4,9 y  $\varepsilon$  (porosidad) es 0,33 (Albright et al.).

Las difusividades moleculares a dilución infinita se han estimado mediante la correlación de Scheibel (ecuación 2.4), que modifica la ecuación de Wilke-Chang eliminando el factor de asociación (Hayduk et al. 1974)

$$D_{A,B} = \frac{25.2 \cdot 10^{-8} \cdot T}{\eta_B \cdot V_A^{1/3}} \quad \text{ec. (2.4)}$$

donde:

T es la temperatura (K)

$\eta_B$  es la viscosidad del disolvente B (cP)

$V_A$  es el volumen molar de A a su temperatura de ebullición ( $\text{cm}^3/\text{g} \cdot \text{mol}$ )

El factor de efectividad se ha evaluado en función del módulo de Thiele mediante la ecuación 2.5, que se muestra a continuación.

$$\eta = \frac{1}{\phi_s} \cdot \left( \frac{1}{\tan gh(3\phi_s)} - \frac{1}{3\phi_s} \right) \quad \text{ec. (2.5)}$$

Los resultados obtenidos para todas las temperaturas estudiadas se indican en la Tabla 2.5.



Tabla 2.5. Cálculo del módulo de Thiele y factor de Efectividad

T (°C)	De (cm <sup>2</sup> /s)	k 1 <sup>er</sup> orden (cm <sup>3</sup> /g·s)	Módulo Thiele	Factor Efectividad
50	1,55E-7	1,5E-3	0,825	0,957
60	2,23E-7	1,9E-3	0,774	0,962
80	4,04E-7	3,3E-3	0,758	0,964

Los valores obtenidos para el factor de efectividad muestra que las limitaciones a la transferencia interna de materia son despreciables en el sistema objeto de estudio.

## 2.7. Estudio de la regeneración del catalizador A15

Se ha llevado a cabo una caracterización de la resina de intercambio iónico A15, con objeto de analizar si alguna de sus propiedades texturales o su acidez se han visto afectadas por la reacción cuando ha finalizado el experimento.

Los resultados de la caracterización de la resina Amberlyst 15 después de la reacción química se muestran con mayor detalle en el apartado 1.2. Caracterización de catalizadores después de la reacción.

La comparación de las propiedades texturales se muestra en la Tabla 2.6. En ella se observa una pequeña reducción en el volumen de poro y en el área superficial aparente; por el contrario, el diámetro de poro no sufre ninguna modificación.

Tabla 2.6. Propiedades texturales obtenidas para la resinas de intercambio iónico comercial A15 antes y después de la reacción.

Catalizador	$D_p$ (nm)	$V_p$ (cm <sup>3</sup> /g)	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)
A15-fresco	30	0,34	44
A15-usado	30	0,30	38

En el caso de la morfología, ya se observó que ésta no sufría alteraciones significativas después de la reacción; sólo sería destacable una serie de fracturas que aparecen sobre la superficie del catalizador.

En la Tabla 2.7 se resumen los resultados obtenidos para la acidez de A15 antes y después de la reacción. Como se puede observar, la acidez de la resina no cambia significativamente, apenas un 10 %.

Tabla 2.7. Capacidad de intercambio de A15 antes y después de la reacción (NaCl 0.5 M y NaOH 0.1 M)

Catalizador	Acidez (eq/ kg)
A15-fresco	4,05
A15-usado	3,7

Una vez analizadas las propiedades químicas y estructurales del catalizador estudiado y comprobado que permanecen sin sufrir cambios importantes después de la reacción, se ha llevado a cabo una serie de experimentos con el catalizador ya utilizado. Para ello se han realizado dos tipos de experimentos: sin tratamiento previo y lavando la resina con metanol y agua, tal y como se indica en la Tabla 2.8.

Tabla 2.8. Condiciones experimentales del estudio de la reutilización del catalizador

Catalizador	T (°C)	Catalizador (Wt%)	TB:G	t (min)
A15 sin tratamiento	60	7,5	4:1	0-480
A15 lavado con MeOH	60	7,5	4:1	0-480
A15 lavado con H <sub>2</sub> O	60	7,5	4:1	0-480

En la Figura 2.13 se muestra la influencia de los tratamientos previos en la reutilización del catalizador sobre la conversión de glicerina. Si A15 se reutiliza sin aplicar ningún tratamiento previo más allá de secar la muestra durante la noche, la actividad no se reduce significativamente. Este resultado coincide con el hecho de que no se ha observado ninguna variación significativa en las propiedades texturales y en la acidez, como se ha indicado previamente. El estudio morfológico tampoco ha indicado ningún cambio importante en la superficie del catalizador. Además, el análisis térmico ha indicado que, en el rango de temperatura en el que se trabaja en este estudio, no hay riesgo de degradación de la fase activa.

Si se realiza un lavado con agua o metanol después del secado durante la noche, la actividad del catalizador aumenta. Esta mejoría podría deberse a la existencia de moléculas adsorbidas sobre el catalizador

cubriendo parcialmente los poros, como por ejemplo la glicerina. Los resultados obtenidos con metanol son ligeramente mejores que en el lavado con agua, pero en cualquier caso ambos son muy semejantes.

La representación de las selectividades a los productos principales (Figura 2.14) muestra que éstas siguen la misma tendencia que la conversión de glicerina, siendo ligeramente mejores los resultados obtenidos tras el lavado con metanol.

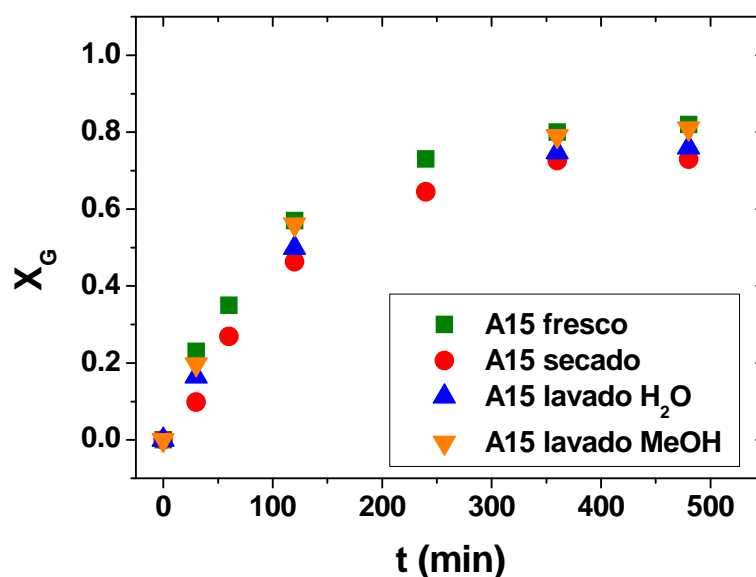


Figura 2.14. Variación de la conversión de glicerina en función del tiempo con diferentes tratamientos previos sobre A15 ( $T=60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 7,5 wt%, TB:G=4:1)

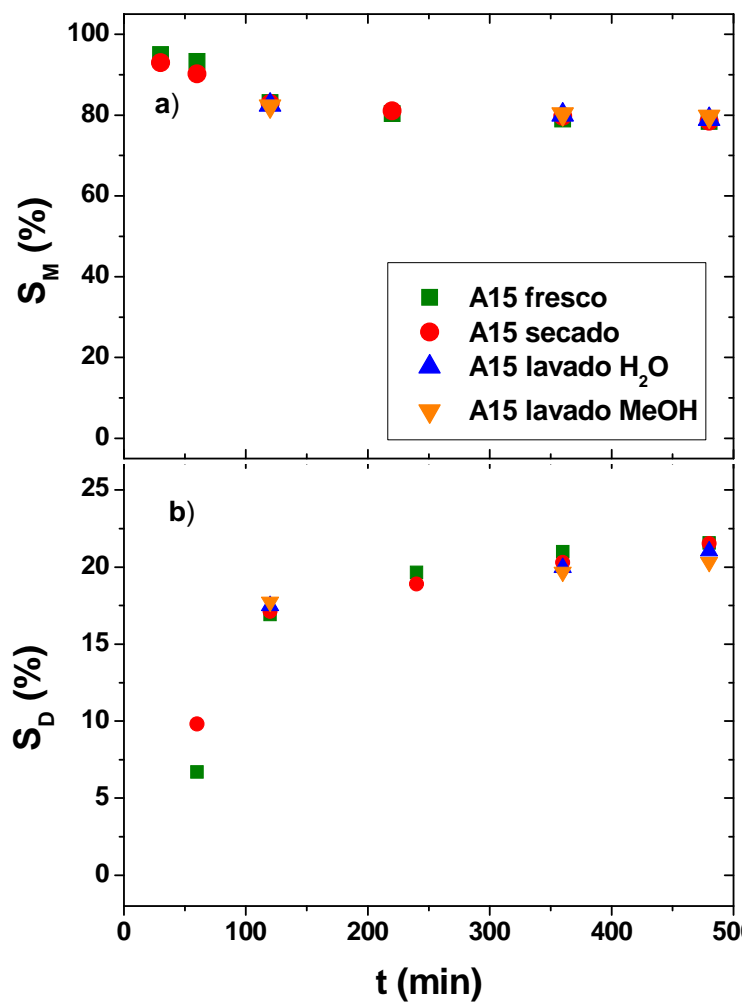


Figura 2.15. Variación de la selectividad a M y D en función del tiempo con diferentes tratamientos previos sobre A15 ( $T=60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 7,5 wt%, TB:G=4:1)

## 2.8. Influencia de la temperatura y de la concentración de catalizador

Para llevar a cabo este estudio se han realizado diversos experimentos cuyas condiciones se indican en la Tabla 2.9. Cada uno de los puntos experimentales corresponde a una reacción realizada de forma independiente, y en ellos se ha modificado la temperatura y la concentración de catalizador.

Tabla 2.9. Condiciones experimentales del estudio cinético en función de la temperatura y de la concentración de catalizador

T (°C)	Catalizador (wt%)	TB:G	t (min)
50	1-2,5-5-7,5-8,5-10	4:1	0-480
60	1-2,5-5-7,5-8,5-10	4:1	0-480
80	1-2,5-5-7,5-8,5-10	4:1	0-480

En estos experimentos se han identificado cuatro éteres: M1, M2, D1 y D2. Cabe destacar que M1 es el producto más abundante, seguido de M2; los diéteres se forman en menor cantidad, aunque D1 es el mayoritario. En cuanto al triéter (T) sólo se han podido cuantificar trazas del mismo en el rango de temperatura estudiado, probablemente debido a razones de impedimento estérico como se comenta en otros trabajos (Frusteri et al., 2009). Esta distribución de productos puede explicarse debido a que la eterificación de la glicerina tiene lugar más fácilmente en los grupos hidroxilo primarios (M1 y D1) (Lee et al., 2010).

Además de estos productos se ha detectado también la presencia de isobuteno como producto de la reacción secundaria de la deshidratación del tert-butanol. Esta formación se ha considerado en este trabajo como una reacción de no equilibrio, ya que como se ha comentado anteriormente (Apartado 2.4. Influencia de la presión: Formación de isobuteno), la mayor parte de este compuesto se encuentra en la fase gas, siendo muy difícil que reaccione con el agua para volver al reactivo de partida, el tert-butanol. Por la misma razón, tampoco se han considerado las posibles reacciones de eterificación entre la glicerina y el isobuteno; además, la solubilidad del isobuteno en glicerina a la baja presión empleada hacen estas reacciones totalmente inviables (Abella, 1999; van Gerpen, 2005).

### *2.8.1. Influencia de la temperatura*

La influencia de la temperatura en la conversión de glicerina y tert-butanol se muestra en la Figura 2.16, mientras que la distribución de productos se puede observar en las Figuras 2.17-2.19, donde no se ha incluido la evolución del triéter por estar presente en cantidades no significativas.

Como se puede ver en la Figura 2.16., se produce un aumento importante en las conversiones de reactivos a medida que se incrementa la temperatura de reacción. Estos resultados son semejantes a los descritos en bibliografía en estudios similares (Klepáčová et al., 2003, 2005, 2006; Frusteri et al., 2009; Kiatkittipong et al., 2011)

En la Figura 2.17 se muestra la evolución de la selectividad a monoéteres, en donde la selectividad se calcula según la ecuación 2.1. antes mencionada. Como se puede observar, la selectividad de M1 disminuye a



medida que aumenta la temperatura al igual que en el caso de M2. Esto es debido a que, como se muestra en la Figura 2.18, el aumento de temperatura favorece la formación de diéteres y, por tanto, la desaparición de monoéteres al tratarse de reacciones en serie. Como ya se ha comentado antes, M1 y D1 son los productos principales.

Por otro lado, en la Figura 2.19 se muestra la evolución del porcentaje en peso de los productos indeseados, el H<sub>2</sub>O y el IB. Como se puede observar, el contenido en agua aumenta a medida que se consume el TB debido a la influencia positiva que ejerce la temperatura en la velocidad de formación de agua y en su concentración final. Cuando la temperatura aumenta de 50 a 80 °C se comprueba que se produce un incremento del 4,5 al 9 wt% a los 480 min, lo que concuerda con las tendencias encontradas en bibliografía (Klepáčová et al., 2005 y 2006). En la misma Figura se muestra el aumento de isobuteno con la temperatura, que se ve favorecido por la ausencia de dímeros.

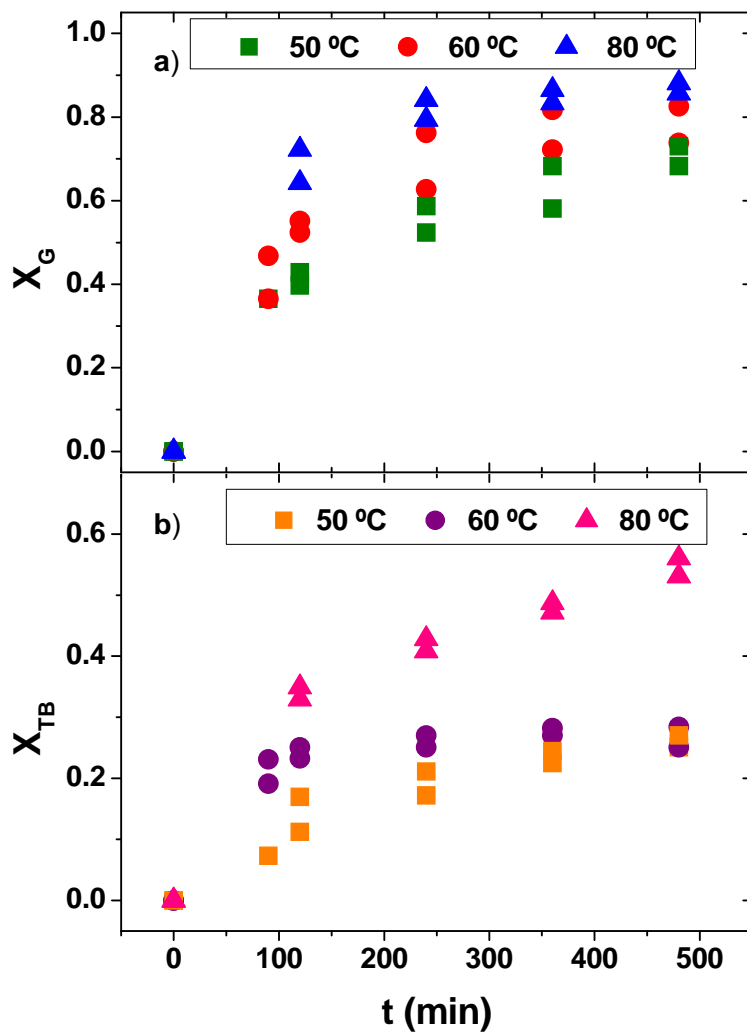


Figura 2.16. Evolución de la conversión de G y TB en función del tiempo a diferentes temperaturas (8,5 wt%, TB:G=4:1)

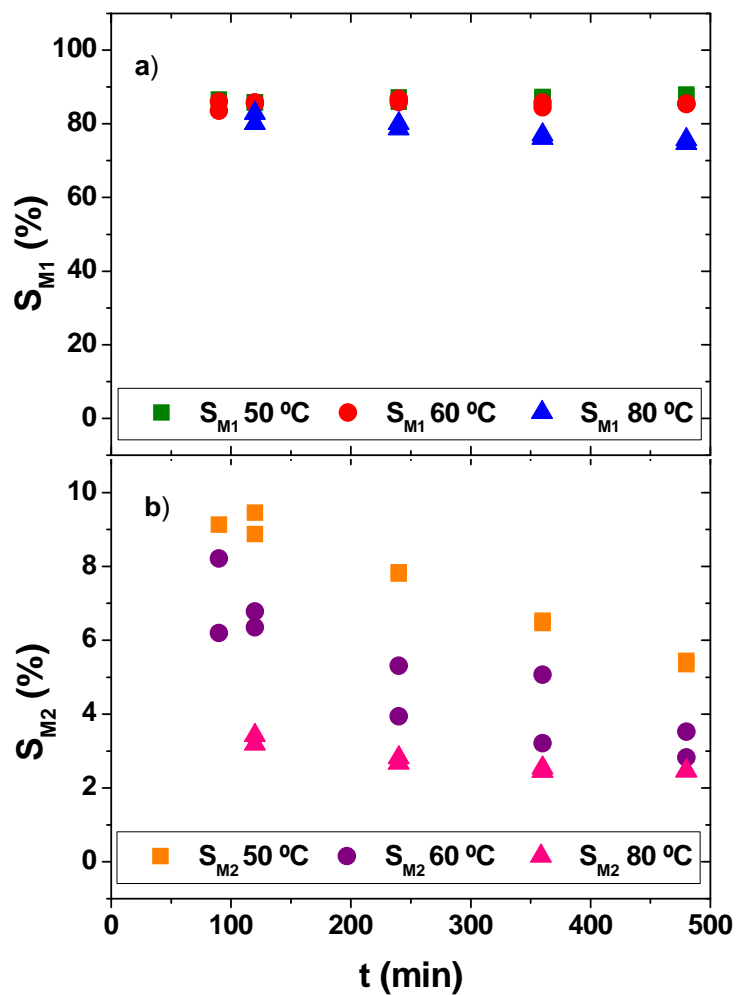


Figura 2.17. Evolución de la selectividad a M1 y M2 en función del tiempo a diferentes temperaturas (8,5 wt%, TB:G=4:1)

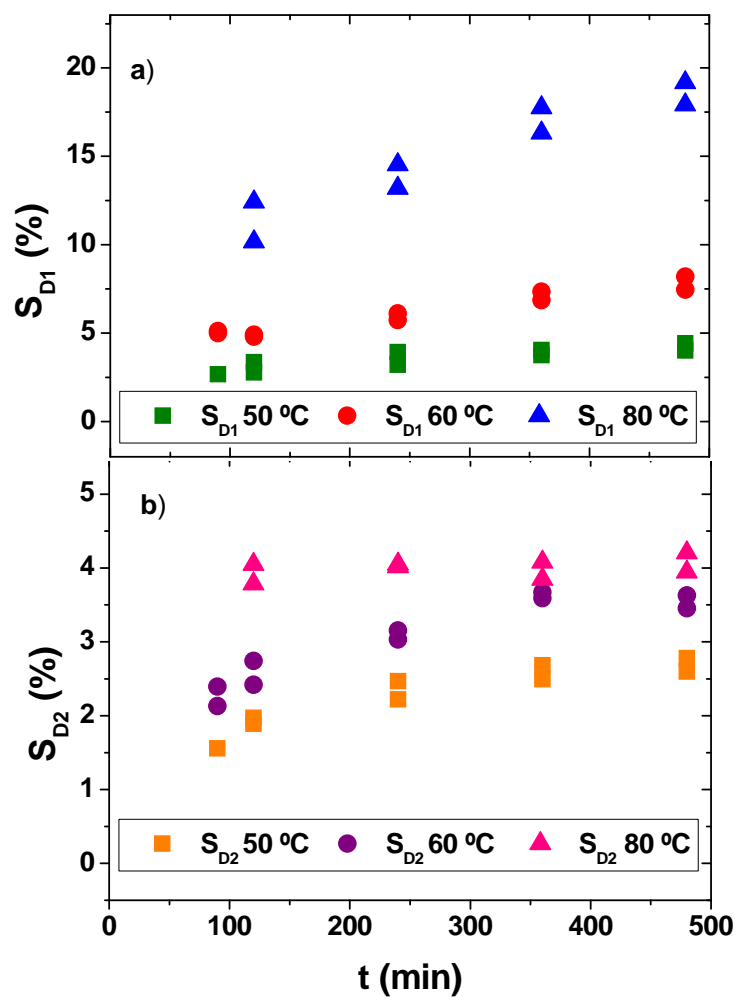


Figura 2.18. Evolución de la selectividad a D1 y D2 en función del tiempo a diferentes temperaturas (8,5 wt%, TB:G=4:1)

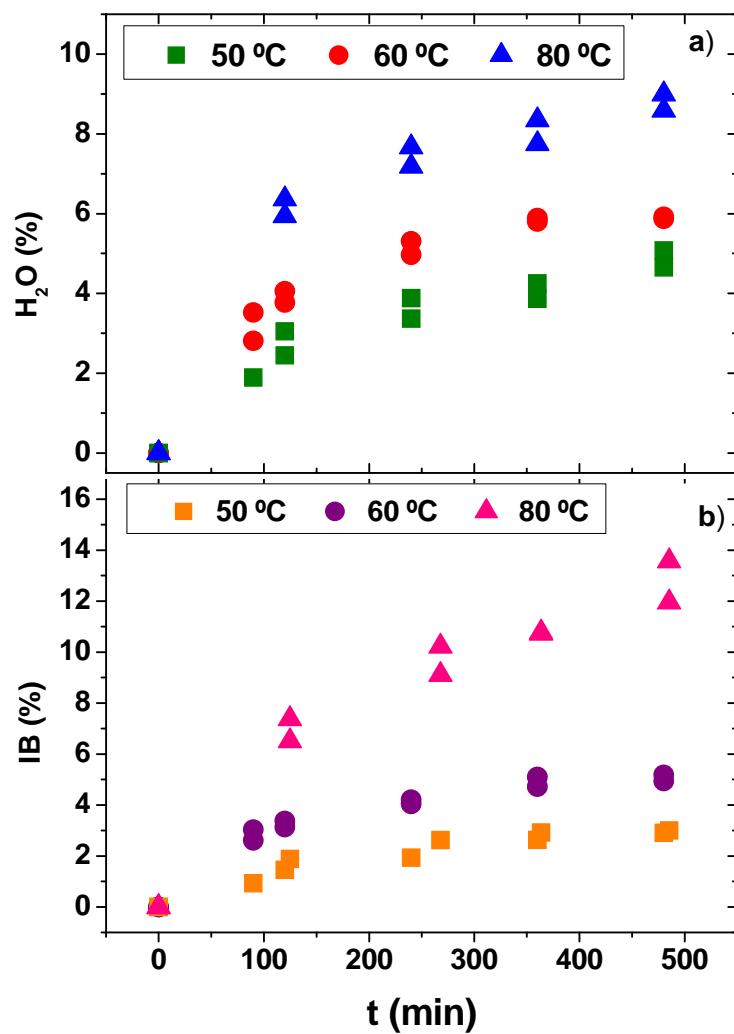


Figura 2.19. Evolución de la distribución de H<sub>2</sub>O e IB en función del tiempo a diferentes temperaturas (8,5 wt%, TB:G=4:1)

### *2.8.2. Influencia de la concentración de catalizador*

El estudio de la influencia de la concentración del catalizador se ha llevado a cabo mediante la realización de diversos experimentos en los que dicha concentración ha variado entre 1 y 10 wt% respecto a la cantidad inicial de glicerina. Las condiciones experimentales se muestran en la Tabla 2.9.

La influencia de la concentración de catalizador en la conversión de glicerina y tert-butanol se muestra en la Figura 2.20, mientras que la distribución de productos se puede observar en las Figuras 2.21-2.23, donde no se ha incluido la evolución del triéter por estar presente en cantidades no significativas.

Como se puede ver en la Figura 2.21., se produce un aumento importante en las conversiones de reactivos a medida que se incrementa la concentración de catalizador hasta llegar a 7,5 wt% aproximadamente; a partir de este valor el aumento es mucho menor en las conversiones de los dos reactivos. Así, la conversión de glicerina aumenta desde 0,4 con un 1 wt% hasta 0,8 a partir de 7,5 wt%, considerando 8 h de reacción, mientras que la de tert-butanol varía entre 0,2 y 0,35. También se observa que, cuanto mayor es la concentración de catalizador, se alcanza antes el equilibrio. Sin embargo, la producción de agua (Figura 2.23) limita tanto la conversión de reactivos como la formación de éteres.

En las Figuras 2.22 y 2.23 se muestra la evolución de la selectividad a mono y diéteres con el tiempo a diferentes concentraciones de catalizador. En este caso, la selectividad a los productos intermedios (monoéteres) es mayor cuanto menor es la concentración de catalizador, ya que al aumentar ésta se favorece la formación de diéteres (productos finales) tal y como se puede

observar en la Figura 2.23. Por ejemplo, a partir de 7,5 wt%, la selectividad a D1 alcanza un valor en torno a 7,5 y D2 de 3,5.

Se puede comprobar también que, a partir de 7,5 wt%, e incluso 5 wt% en algunos casos, se ha alcanzado el equilibrio al tiempo final de reacción. En el caso de la selectividad a M2 (Figura 2.22) se observa un máximo a tiempos cortos de reacción, lo que podría explicarse porque su velocidad de producción es menor que la de formación de diéteres a partir de esos valores (en torno a 60 min).

De acuerdo con estos resultados y con el esquema de reacción planteado en la Figura 2.1, los productos principales de la reacción son M1 y D1. La selectividad a M1 es mayor que a M2 porque, como ya se ha comentado, la eterificación de glicerina ocurre preferentemente en los grupos hidroxilo primarios (Klepáčová et al., 2007).

En la Figura 2.24 se muestra la evolución del porcentaje en peso de los dos productos secundarios, el agua y el isobuteno. Como se puede observar, en ambos casos la producción aumenta al hacerlo la concentración de catalizador, ya que la mayor presencia de centros ácidos favorece las dos reacciones, aunque la producción de agua es bastante superior a la de isobuteno.

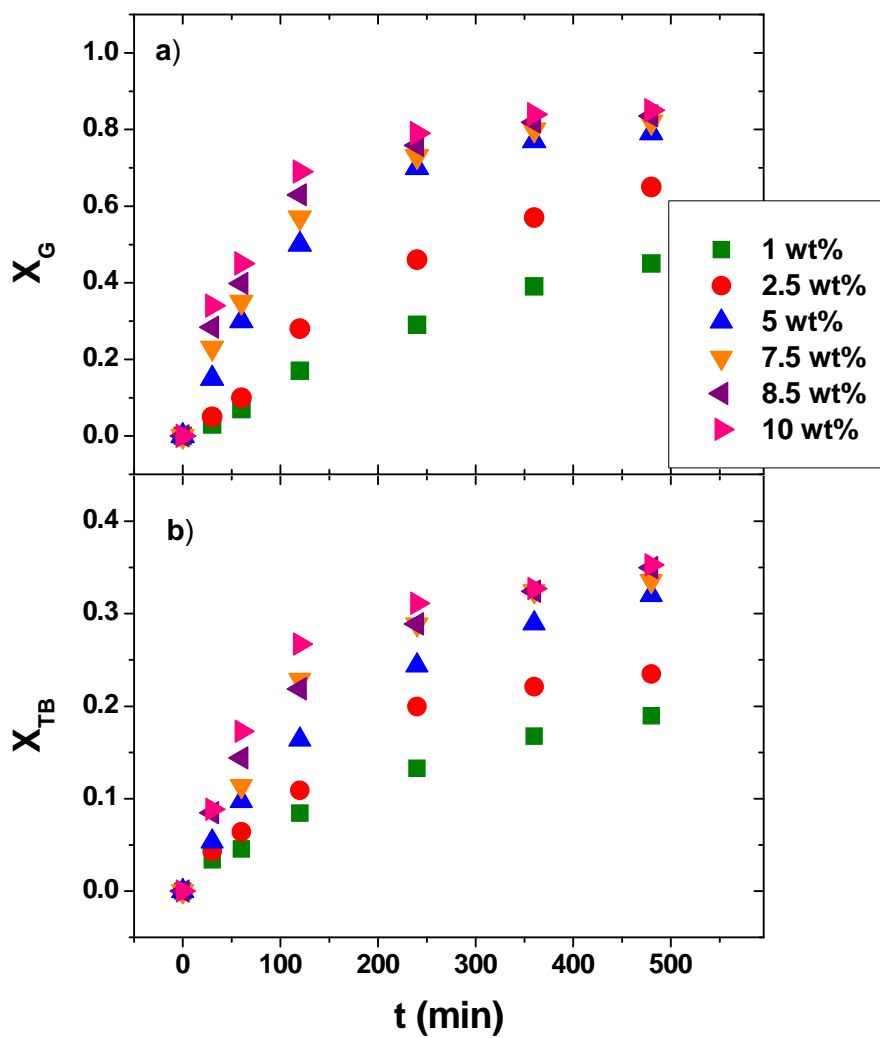


Figura 2.20. Evolución de la conversión de G y TB en función del tiempo a diferentes concentraciones de catalizador (60 °C, TB:G=4:1)



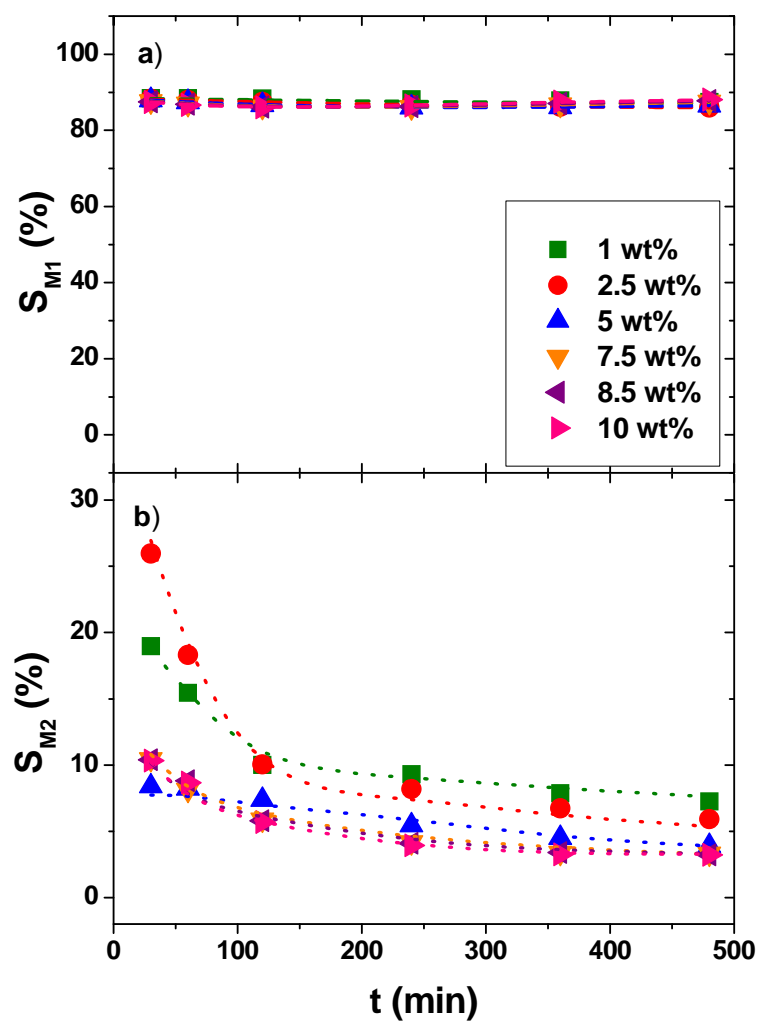


Figura 2.21. Evolución de la selectividad a M1 y M2 en función del tiempo a diferentes concentraciones de catalizador (60 °C, TB:G=4:1)

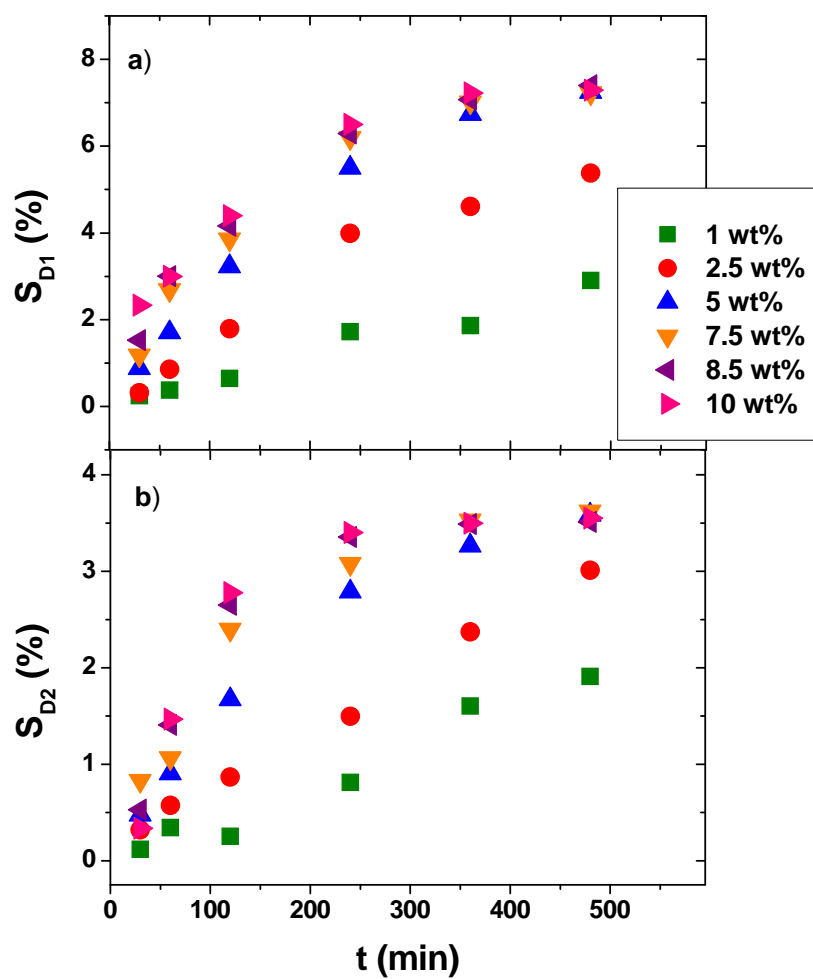


Figura 2.22. Evolución de la selectividad a D1 y D2 en función del tiempo a diferentes concentraciones de catalizador (60 °C, TB:G=4:1)

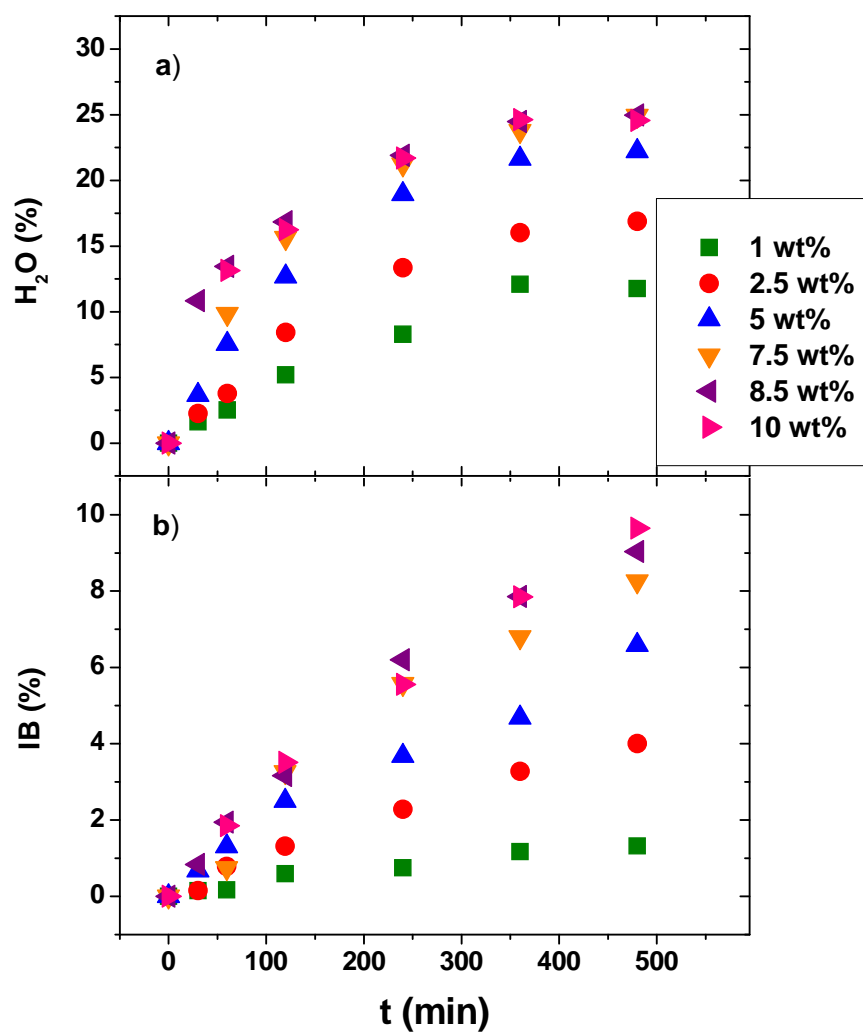


Figura 2.23. Evolución de la distribución de H<sub>2</sub>O e IB en función del tiempo a diferentes concentraciones de catalizador (60 °C, TB:G=4:1)

## 2.9. Estudio cinético

El estudio cinético propuesto en este trabajo se ha desarrollado de acuerdo al esquema de reacción de la Figura 2.1 y trabajos previos basados en reacciones similares (Lee et al., 2010; Klepáčová et al., 2007; di Serio et al., 2010; Kiatkittipong et al., 2011; Abella et al., 1999).

En este caso, la actividad del catalizador heterogéneo (concentración de  $H^+$ ) durante la reacción se ha considerado como una constante implícita en la velocidad de reacción. Por otro lado, el efecto de la temperatura de reacción se ha incluido en la constante cinética ( $k_i$ ), que presenta una dependencia con la temperatura según la ecuación de Arrhenius (ecuación 2.2.).

$$k_i = k_{i0} \cdot \exp \left[ -\frac{E_{Ai}}{R \cdot T} \right] \quad \text{ec. (2.2.)}$$

Además, se ha incorporado la concentración de catalizador como una variable en la ecuación cinética desarrollada para cada velocidad de reacción  $i$  (ecuación 2.3.), teniendo en cuenta una dependencia potencial de la velocidad de reacción con la concentración de catalizador mediante la introducción de un orden  $n_i$ .

$$k_{i0} = k'_{i0} \cdot \exp \left[ -\frac{E_{Ai}}{R \cdot T} \right] \cdot w^{n_i} \quad \text{ec. (2.3.)}$$

De esta manera, se han establecido dos modelos cinéticos en este trabajo: un modelo simplificado y un modelo desarrollado. Ambos se describen a continuación.

### 2.9.1. Modelo cinético simplificado

Este modelo simplificado considera que todos los monoéteres y diéteres se agrupan en dos únicas especies de productos M y D, obteniéndose así el esquema y las velocidades de reacción mostrados en la Tabla 2.10. Las velocidades producción de las especies químicas implicadas se han calculado en un reactor discontinuo en función de las velocidades de reacción mostradas en la Tabla 2.10, y se recogen en la Tabla 2.11.

En la Figura 2.20 se muestra la evolución con el tiempo de la selectividad a los éteres (M y D) en función del tiempo a las diferentes temperaturas estudiadas.

Tabla 2.10. Modelo cinético simplificado para la eterificación de glicerina con tert-butanol sobre A15

Reacción	Ecuación Estequiométrica	Velocidad de Reacción	Ecuación
1	$G + TB \xrightleftharpoons{k_1/k_{-1}} M + H_2O$	$r_1 = k_1 \cdot \left[ C_G \cdot C_{TB} - \frac{C_M \cdot C_{H_2O}}{Ke_1} \right]$	2.4.
2	$M + TB \xrightleftharpoons{k_2/k_{-2}} D + H_2O$	$r_2 = k_2 \cdot \left[ C_M \cdot C_{TB} - \frac{C_D \cdot C_{H_2O}}{Ke_2} \right]$	2.5.
3	$D + TB \xrightleftharpoons{k_3/k_{-3}} T + H_2O$	$r_3 = k_3 \cdot \left[ C_D \cdot C_{TB} - \frac{C_T \cdot C_{H_2O}}{Ke_3} \right]$	2.6.
4	$TB \xrightarrow{k_4} IB + H_2O$	$r_4 = k_4 \cdot C_{TB}$	2.7.

Tabla 2.11. Velocidades de producción de las especies químicas en un reactor discontinuo (Modelo simplificado)

Compuesto	Velocidad	Ecuación
G	$\frac{dC_G}{dt} = R_G = -r_1$	2.8.
TB	$\frac{dC_{TB}}{dt} = R_{TB} = -r_1 - r_2 - r_3 - r_4$	2.9.
M	$\frac{dC_M}{dt} = R_M = r_1 - r_2$	2.10.
D	$\frac{dC_D}{dt} = R_D = r_2 - r_3$	2.11.
T	$\frac{dC_T}{dt} = R_T = r_3$	2.12.
IB	$\frac{dC_{IB}}{dt} = R_{IB} = r_4$	2.13.
H <sub>2</sub> O	$\frac{dC_{H_2O}}{dt} = R_{H_2O} = r_1 + r_2 + r_3 + r_4$	2.14.

A tiempos suficientemente altos (480 min) y temperaturas de 60 y 80 °C, se puede observar que se obtienen valores cercanos al equilibrio en los reactivos (Figura 2.16.) y en los productos (Figuras 2.17- 2.19). Los

parámetros de equilibrio obtenidos para los productos son mayores a medida que aumenta la temperatura, como era de esperar en el caso de reacciones endotérmicas como la eterificación entre alcoholes.

A partir de los datos a 60 y 80 °C a 480 min, se han calculado las constantes experimentales de equilibrio y se indican en la Tabla 2.12. Para obtener el modelo cinético se ha procedido de dos formas. En una los valores experimentales se han empleado para estimar los parámetros cinéticos del modelo como magnitudes conocidas fijas. En la otra, las constantes de equilibrio se han introducido también en el modelo cinético como parámetros de ajuste. En la Tabla 2.12. se muestran los valores experimentales y los valores obtenidos en el ajuste cinético. Como se puede observar, los valores experimentales y estimados de las constantes de equilibrio son muy semejantes aunque ligeramente superiores a los obtenidos por Kiatkittipong (Kiatkittipong et al., 2011).

Tabla 2.12. Constantes de equilibrio experimentales y calculadas para la eterificación de G con TB empleando el modelo cinético agrupado.

Reacción Tabla 2.9.	Constante Equilibrio Experimental	Constante Equilibrio Estimada	Constante Equilibrio Bibliográfica (Kiatkittipong et al., 2011)
1	$Ke_1 = \exp\left(20.53 - \frac{6671.3}{T}\right)$	$Ke_1 = \exp\left(26.37 - \frac{8639.46}{T}\right)$	$Ke_1 = \exp\left(2.53 - \frac{1005.5}{T}\right)$
2	$Ke_2 = \exp\left(24.35 - \frac{9053.5}{T}\right)$	$Ke_2 = \exp\left(21.51 - \frac{8083.91}{T}\right)$	$Ke_2 = \exp\left(2.09 - \frac{1051.1}{T}\right)$

De esta manera, los parámetros cinéticos de la eterificación de glicerina descrita con las ecuaciones de las Tablas 2.10 y 2.11 se han calculado por ajuste de los datos experimentales antes comentados (composiciones de TB, M, D, IB y H<sub>2</sub>O a lo largo del tiempo). Este ajuste se ha llevado a cabo mediante el acoplamiento de una regresión no lineal (algoritmo de Marquadt) con el método de integración de Runge-Kutta. Los valores obtenidos para los órdenes de reacción de W son muy próximos a la unidad; así, estos órdenes  $n_i$  se han fijado con valor 1 y los parámetros cinéticos obtenidos después del ajuste de los datos experimentales se muestran en la Tabla 2.13 con sus respectivas desviaciones estándar.



Tabla 2.13. Parámetros cinéticos de la eterificación de G con TB empleando el modelo cinético simplificado

Parámetro	Valor	STD
$E_{A1}$ (kJ/mol)	75,93	13,37
$E_{A2}$ (kJ/mol)	30,87	8,19
$E_{A4}$ (kJ/mol)	51,69	3,90
$k'_{01}$ (kg/mol·min)	2,33E+11	6,35E+08
$k'_{02}$ (kg/mol·min)	2,10E+03	1,86E+02
$k'_{04}$ (1/min)	5,69E+05	1,71E+04

Así, se muestran a continuación las ecuaciones cinéticas obtenidas para las reacciones 1, 2 y 4 (ecuaciones 2.4, 2.5 y 2.7). Estas expresiones sugieren que la reacción más rápida es la formación de M, que es el producto mayoritario. La reacción 4 se ha estudiado en bibliografía previamente por Abella (Abella et al., 1999) y Honkela (Honkela et al., 2004) entre otros autores, y los resultados obtenidos son semejantes a los alcanzados en este trabajo (18 y 142 kJ/ mol respectivamente).

$$r_1 = 2,33E11 \cdot \exp\left(-\frac{9137,3}{T}\right) \cdot w \cdot \left[ C_G \cdot C_{TB} - \frac{C_M \cdot C_{H_2O}}{\exp\left(20,53 - \frac{6671,3}{T}\right)} \right] \quad \text{ec. (2.8)}$$

$$r_2 = 2,10E3 \cdot \exp\left(-\frac{3714,2}{T}\right) \cdot w \cdot \left[ C_M \cdot C_{TB} - \frac{C_D \cdot C_{H_2O}}{\exp\left(24,35 - \frac{9053,5}{T}\right)} \right] \quad \text{ec. (2.9)}$$

$$r_4 = 5,69E5 \cdot \exp\left(-\frac{6220,1}{T}\right) \cdot w \cdot C_{TB} \quad \text{ec. (2.10)}$$

Sustituyendo las ecuaciones 2.8 - 2.10 en las expresión de las velocidades de producción mostradas en la Tabla 2.11 se han calculado los valores de G, TB, M, D, IB y H<sub>2</sub>O. Estos valores predichos se muestran en las Figuras 2.24-2.27 y 2.32-2.33, los valores experimentales se muestran como símbolos y los predichos como líneas.

Como se puede observar, los valores estimados ajustan adecuadamente los resultados experimentales, tal y como reflejan los valores residuales obtenidos mostrados en la Tabla 2.14.

Tabla 2.14. Valores residuales obtenidos con el modelo cinético simplificado

Variable medida	Variación (%)
TB	97,3
M	98,9
D	83,9
H <sub>2</sub> O	97,5
IB	79,5
Total	97,1

### 2.8.2. Modelo cinético desarrollado

Este modelo cinético considera todas las reacciones mostradas en la Figura 2.1, y da lugar al esquema de reacción y a sus correspondientes velocidades de reacción expresadas en la Tabla 2.15. Las velocidades de producción de las especies se han calculado en un reactor discontinuo al igual que en el modelo simplificado, y se recogen en la Tabla 2.16.

## ETERIFICACIÓN CON TB

Tabla 2.15. Modelo cinético desarrollado para la eterificación de glicerina con tert-butanol sobre A15

Reacción	Ecuación Estequiométrica	Velocidad de Reacción	Ecuación
1A	$G + TB \xrightleftharpoons{k_{1A}/k_{-1A}} M1 + H_2O$	$r_{1A} = k_{1A} \cdot \left[ C_G \cdot C_{TB} - \frac{C_{M1} \cdot C_{H_2O}}{Ke_{1A}} \right]$	2.11.
1B	$G + TB \xrightleftharpoons{k_{1B}/k_{-1B}} M2 + H_2O$	$r_{1B} = k_{1B} \cdot \left[ C_G \cdot C_{TB} - \frac{C_{M2} \cdot C_{H_2O}}{Ke_{1B}} \right]$	2.12.
2A	$M1 + TB \xrightleftharpoons{k_{2A}/k_{-2A}} D1 + H_2O$	$r_{2A} = k_{2A} \cdot \left[ C_{M1} \cdot C_{TB} - \frac{C_{D1} \cdot C_{H_2O}}{Ke_{2A}} \right]$	2.13.
2B	$M1 + TB \xrightleftharpoons{k_{2B}/k_{-2B}} D2 + H_2O$	$r_{2B} = k_{2B} \cdot \left[ C_{M1} \cdot C_{TB} - \frac{C_{D2} \cdot C_{H_2O}}{Ke_{2B}} \right]$	2.14.
3	$M2 + TB \xrightleftharpoons{k_{3}/k_{-3}} D2 + H_2O$	$r_3 = k_3 \cdot \left[ C_{M2} \cdot C_{TB} - \frac{C_{D2} \cdot C_{H_2O}}{Ke_3} \right]$	2.15.
4	$D1 + TB \xrightleftharpoons{k_4/k_{-4}} T + H_2O$	$r_4 = k_4 \cdot \left[ C_{D1} \cdot C_{TB} - \frac{C_T \cdot C_{H_2O}}{Ke_4} \right]$	2.16.
5	$D2 + TB \xrightleftharpoons{k_5/k_{-5}} T + H_2O$	$r_5 = k_5 \cdot \left[ C_{D2} \cdot C_{TB} - \frac{C_T \cdot C_{H_2O}}{Ke_5} \right]$	2.17.
6	$TB \xrightarrow{k_6} IB + H_2O$	$r_6 = k_6 \cdot C_{TB}$	2.18.

Tabla 2.16. Velocidades producción de las especies en un reactor discontinuo (Modelo desarrollado)

Compuesto	Velocidad	Ecuación
G	$\frac{dC_G}{dt} = R_G = -r_{1A} - r_{1B}$	2.19.
TB	$\frac{dC_{TB}}{dt} = R_{TB} = -r_{1A} - r_{1B} - r_{2A} - r_{2B} - r_3 - r_4 - r_5 - r_6$	2.20.
M1	$\frac{dC_{M1}}{dt} = R_{M1} = r_{1A} - r_{2A} - r_{2B}$	2.21.
M2	$\frac{dC_{M2}}{dt} = R_{M2} = r_{1B} - r_3$	2.22.
D1	$\frac{dC_{D1}}{dt} = R_{D1} = r_{2A} - r_4$	2.23.
D2	$\frac{dC_{D2}}{dt} = R_{D2} = r_{2B} + r_3 - r_5$	2.24.
T	$\frac{dC_T}{dt} = R_T = r_4 + r_5$	2.25.
IB	$\frac{dC_{IB}}{dt} = R_{IB} = r_6$	2.26.
H <sub>2</sub> O	$\frac{dC_{H_2O}}{dt} = R_{H_2O} = r_{1A} + r_{1B} + r_{2A} + r_{2B} + r_3 + r_4 + r_5 + r_6$	2.27.

Las constantes de equilibrio de estas reacciones se han calculado a partir de los datos obtenidos a tiempos suficientemente elevados (480 min) y temperaturas de 60 y 80 °C. Estos valores experimentales se han fijado para obtener los parámetros cinéticos al igual que en el caso del modelo simplificado. Los datos obtenidos se muestran en la Tabla 2.17, y en ella se puede observar que dichas constantes son mayores a medida que aumenta la temperatura igual que en el caso anterior.

Los parámetros cinéticos de la eterificación de glicerina con tert-butanol correspondientes a las ecuaciones de las Tablas 2.15 y 2.16 se han calculado por ajuste de los valores experimentales obtenidos para los distintos compuestos. Además, las constantes de equilibrio se han introducido en el modelo como parámetros de ajuste al igual que en el modelo cinético simplificado. Los valores calculados se muestran también en la Tabla 2.17, donde se puede comprobar que son muy parecidos a los experimentales. Como datos de partida para las estimaciones se han empleado los valores obtenidos en el modelo simplificado.

Tabla 2.17. Constantes de equilibrio experimentales y calculadas para la eterificación de G con TB empleando el modelo cinético desarrollado.

Reacción Tabla 2.14.	Constante Equilibrio Experimental	Constante Equilibrio Estimada
1A	$Ke_{1A} = \exp\left(20.63 - \frac{6690.5}{T}\right)$	$Ke_{1A} = \exp\left(24.97 - \frac{8193.0}{T}\right)$
1B	$Ke_{1B} = \exp\left(15.62 - \frac{6114.3}{T}\right)$	$Ke_{1B} = \exp\left(17.91 - \frac{6914.77}{T}\right)$
2A	$Ke_{2A} = \exp\left(27.20 - \frac{10128}{T}\right)$	$Ke_{2A} = \exp\left(28.20 - \frac{9908.57}{T}\right)$
2B	$Ke_{2B} = \exp\left(12.13 - \frac{5481.4}{T}\right)$	$Ke_{2B} = \exp\left(12.13 - \frac{4449.16}{T}\right)$
3	$Ke_3 = \exp\left(20.88 - \frac{6376.3}{T}\right)$	$Ke_3 = \exp\left(18.56 - \frac{6369.5}{T}\right)$

## ETERIFICACIÓN CON TB

Los parámetros cinéticos obtenidos del ajuste se muestran en la Tabla 2.18 con sus desviaciones estándar.

Tabla 2.18. Parámetros cinéticos de la eterificación de G con TB empleando el modelo cinético desarrollado

Parámetro	Valor	STD
$E_{A1A}$ (kJ/mol)	59,46	7,43
$E_{A1B}$ (kJ/mol)	33,69	10,91
$E_{A2A}$ (kJ/mol)	35,12	9,10
$E_{A2B}$ (kJ/mol)	59,32	21,56
$E_{A3}$ (kJ/mol)	43,77	19,24
$E_{A6}$ (kJ/mol)	51,34	3,39
$k'_{01A}$ (kg/mol·min)	5,50E+08	4,92E+06
$k'_{01B}$ (kg/mol·min)	4,87E+03	1,98E+02
$k'_{02A}$ (kg/mol·min)	7,90E+03	8,85E+02
$k'_{02B}$ (kg/mol·min)	2,27E+06	2,56E+05
$k'_{03}$ (kg/mol·min)	9,49E+05	8,45E+04
$k'_{06}$ (1/min)	4,92E+05	1,91E+04



De esta manera, las ecuaciones cinéticas correspondientes a las reacciones 1A, 1B, 2A, 2B, 3 y 6 de la Tabla 2.15 se indican en las ecuaciones 2.28 a 2.33. En estas expresiones se emplean las velocidades de reacción estimadas y las constantes de equilibrio experimentales correspondientes al modelo desarrollado. Como se puede observar, la formación de M1 es la reacción más rápida, mientras que la formación de D2 recogida en la ecuación 2B es la más lenta, por lo que su contribución podría considerarse despreciable.

$$r_{1A} = 5,50E8 \cdot \exp\left(-\frac{7155,6}{T}\right) \cdot w \cdot \left[ C_G \cdot C_{TB} - \frac{C_{M1} \cdot C_{H_2O}}{\exp\left(20,63 - \frac{6690,5}{T}\right)} \right] \quad \text{ec. (2.28)}$$

$$r_{1B} = 4,87E3 \cdot \exp\left(-\frac{4054,6}{T}\right) \cdot w \cdot \left[ C_G \cdot C_{TB} - \frac{C_{M2} \cdot C_{H_2O}}{\exp\left(15,62 - \frac{6114,3}{T}\right)} \right] \quad \text{ec. (2.29)}$$

$$r_{2A} = 7,9E3 \cdot \exp\left(-\frac{4226,6}{T}\right) \cdot w \cdot \left[ C_{M1} \cdot C_{TB} - \frac{C_{D1} \cdot C_{H_2O}}{\exp\left(27,20 - \frac{10128}{T}\right)} \right] \quad \text{ec. (2.30)}$$

$$r_{2B} = 2,27E6 \cdot \exp\left(-\frac{7139,0}{T}\right) \cdot w \cdot \left[ C_{M1} \cdot C_{TB} - \frac{C_{D2} \cdot C_{H_2O}}{\exp\left(12,13 - \frac{5481,4}{T}\right)} \right] \quad \text{ec. (2.31)}$$

$$r_3 = 9,49E5 \cdot \exp\left(-\frac{5267,7}{T}\right) \cdot w \cdot \left[ C_{M2} \cdot C_{TB} - \frac{C_{D2} \cdot C_{H_2O}}{\exp\left(20,88 - \frac{6376,3}{T}\right)} \right] \quad \text{ec. (2.32)}$$

$$r_6 = 4,92E5 \cdot \exp\left(-\frac{6178,5}{T}\right) \cdot w \cdot C_{TB} \quad \text{ec. (2.33)}$$

Las ecuaciones 2.28 a 2.23 se han sustituido en el modelo desarrollado de la Tabla 2.15 (ecuaciones 2.11 a 2.18) y, empleando estas ecuaciones cinéticas se han obtenido los valores calculados de G, TB, M1, M2, D1, D2, IB y H<sub>2</sub>O mostrados en las Figuras 2.24, 2.25 y 2.28-2.33 como líneas punteadas. Como se puede observar en dichas Figuras, la comparación de los valores experimentales y estimados muestra que el empleo de las ecuaciones cinéticas correspondientes al modelo desarrollado es una manera adecuada de describir la evolución de reactivos y productos durante el transcurso de la reacción de eterificación de glicerina con tert-butanol, ya que este modelo ajusta los resultados de todas las especies implicadas. Los resultados mostrados en las Figuras 2.24, 2.25 y 2.28-2.33 son acordes con los indicados en la Tabla 2.19 donde se recoge el porcentaje de variación de los valores calculados respecto de los experimentales.

Tabla 2.19. Valores residuales obtenidos con el modelo cinético desarrollado

Variable medida	Variación (%)
TB	97,0
M1	96,8
M2	92,3
D1	97,6
D2	89,0
H <sub>2</sub> O	93,6
IB	87,4
Total	94,9

Sin embargo, la predicción de G, TB, IB y H<sub>2</sub>O empleando el modelo simplificado o el desarrollado es muy similar. Además, debido a que la cantidad obtenida de M1 es mucho mayor que la de M2, ambas especies pueden agruparse como M. Por otro lado, el modelo cinético desarrollado predice adecuadamente la evolución de los dos diéteres formados.

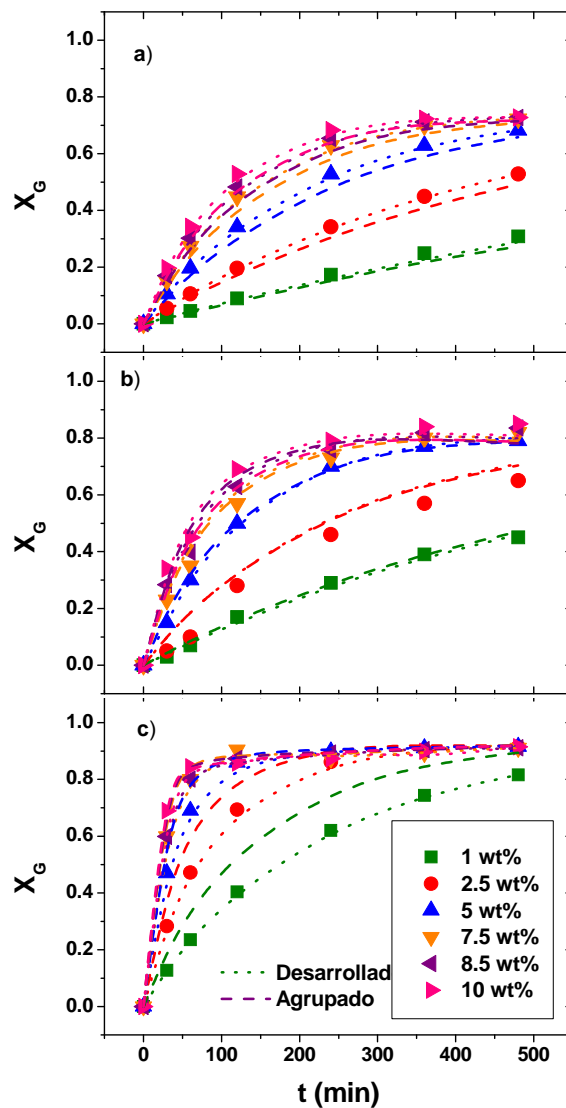


Figura 2.24. Evolución de la conversión de glicerina en función del tiempo a diferentes concentraciones de catalizador y diferentes temperaturas a)  $T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$ , b)  $T=60\text{ }^{\circ}\text{C}$  y c)  $T=80\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Puntos: Valores experimentales. Línea puntos: Valores estimados con modelo desarrollado, Línea rayas: Valores estimados con modelo agrupado (TB:G=4:1)

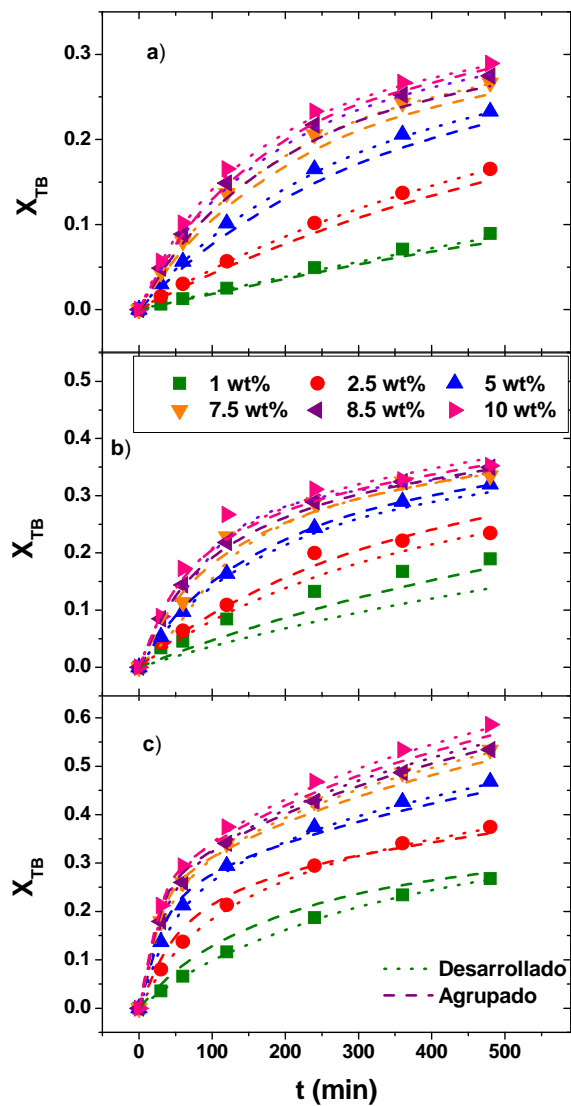


Figura 2.25. Evolución de la conversión de tert-butanol en función del tiempo a diferentes concentraciones de catalizador y diferentes temperaturas a)  $T=50\text{ °C}$ , b)  $T=60\text{ °C}$  y c)  $T=80\text{ °C}$ . Puntos: Valores experimentales, Línea puntos: Valores estimados con modelo desarrollado, Línea rayas: Valores estimados con modelo agrupado (TB:G=4:1)

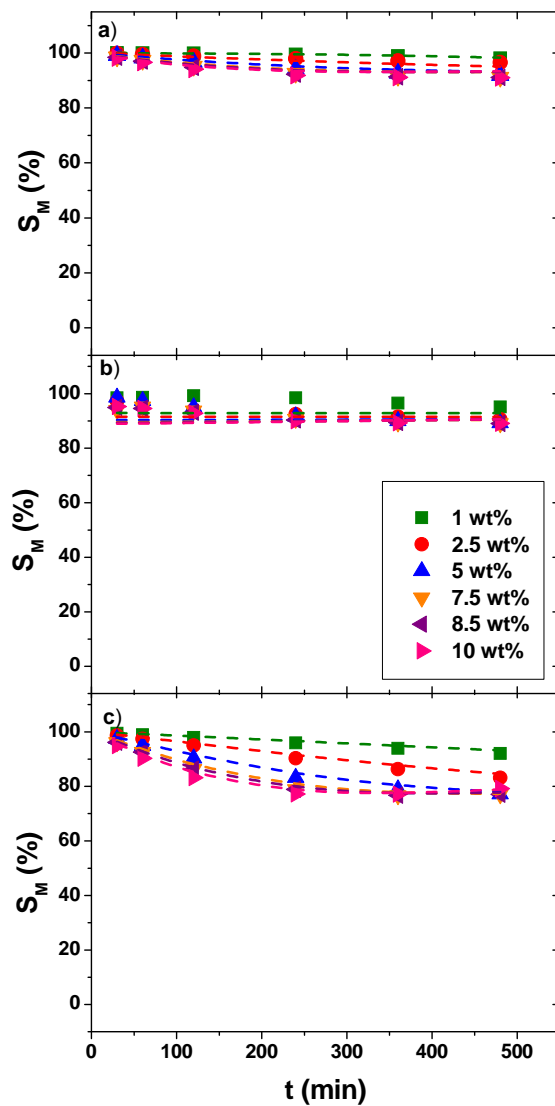


Figura 2.26. Evolución de la distribución de monoéteres en función del tiempo a diferentes concentraciones de catalizador y diferentes temperaturas a)  $T=50\text{ °C}$ , b)  $T=60\text{ °C}$  y c)  $T=80\text{ °C}$ . Puntos: Valores experimentales, Línea: Valores estimados con modelo agrupado (TB:G=4:1)

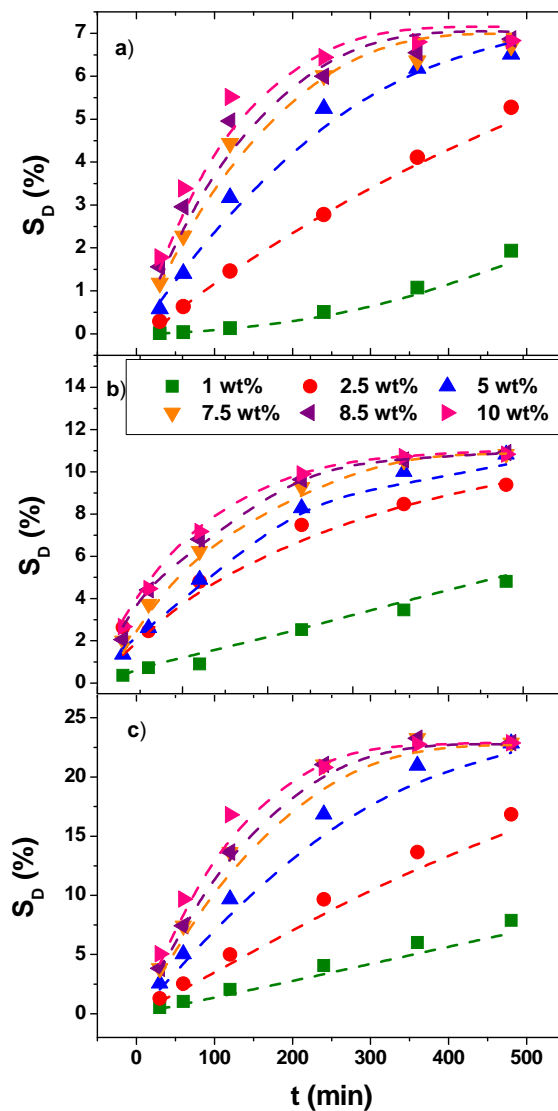


Figura 2.27. Evolución de la distribución de diéteres en función del tiempo a diferentes concentraciones de catalizador y diferentes temperaturas a)  $T=50$  °C, b)  $T=60$  °C y c)  $T=80$  °C. Puntos: Valores experimentales, Línea: Valores estimados con modelo agrupado (TB:G=4:1)

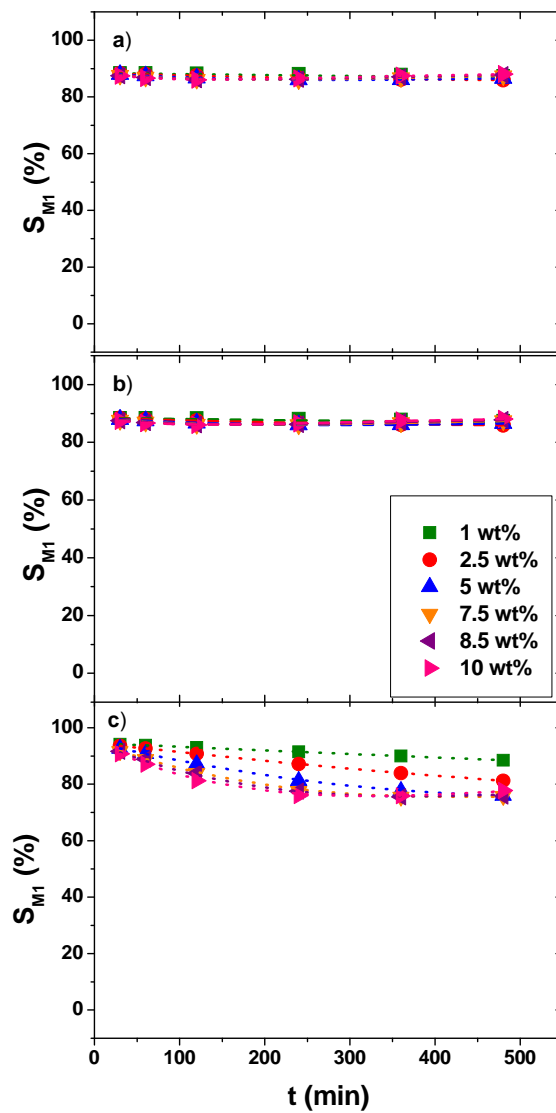


Figura 2.28. Evolución de la distribución de M1 en función del tiempo a diferentes concentraciones de catalizador y diferentes temperaturas a)  $T=50^\circ\text{C}$ , b)  $T=60^\circ\text{C}$  y c)  $T=80^\circ\text{C}$ . Puntos: Valores experimentales, Línea: Valores estimados con modelo desarrollado (TB:G=4:1)



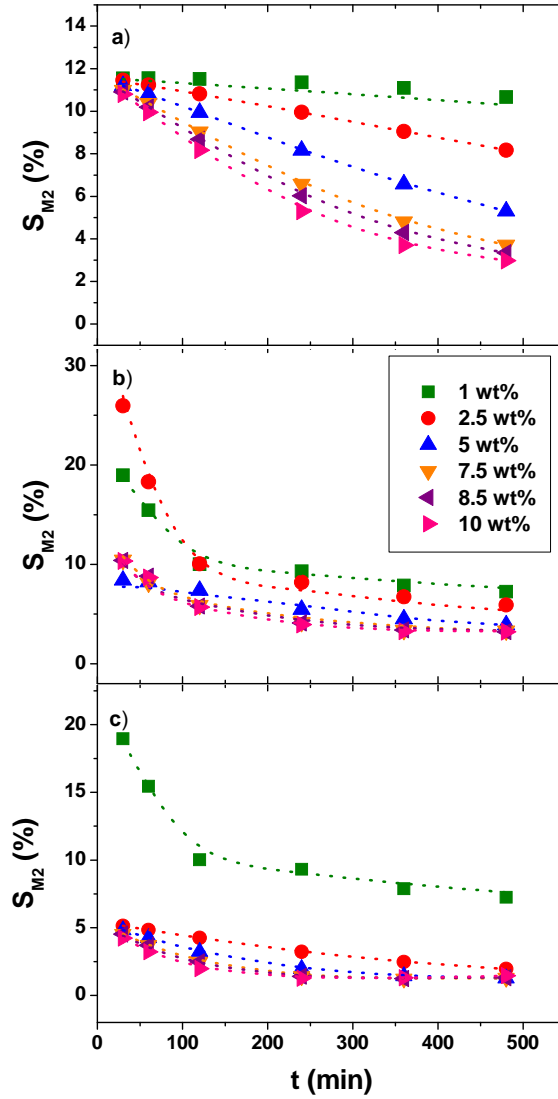


Figura 2.29. Evolución de la distribución de M2 en función del tiempo a diferentes concentraciones de catalizador y diferentes temperaturas a)  $T=50$  °C, b)  $T=60$  °C y c)  $T=80$  °C. Puntos: Valores experimentales, Línea: Valores estimados con modelo desarrollado (TB:G=4:1)

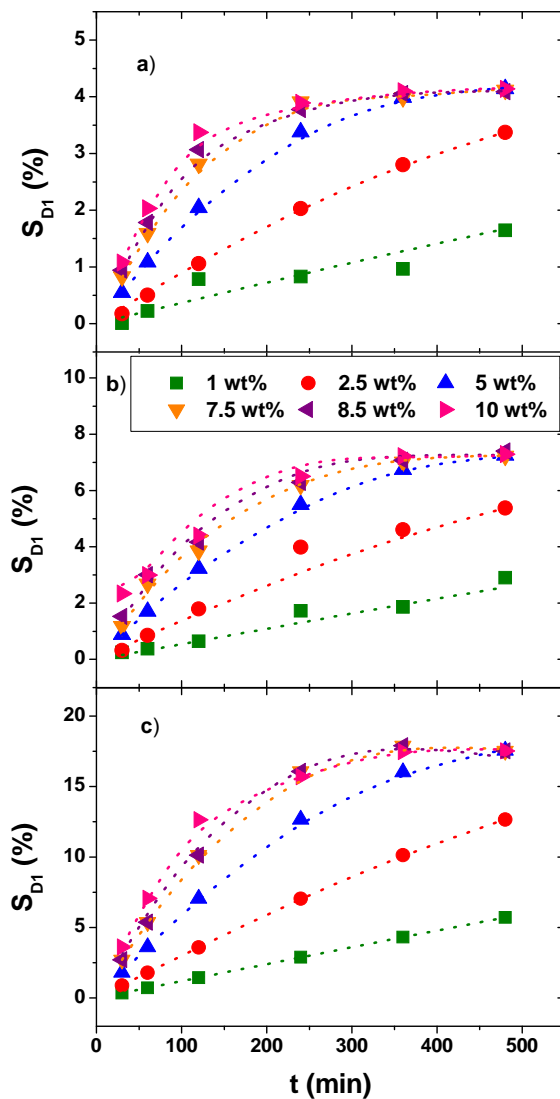


Figura 2.30. Evolución de la distribución de D1 en función del tiempo a diferentes concentraciones de catalizador y diferentes temperaturas a)  $T=50$  °C, b)  $T=60$  °C y c)  $T=80$  °C. Puntos: Valores experimentales, Línea: Valores estimados con modelo desarrollado (TB:G=4:1)

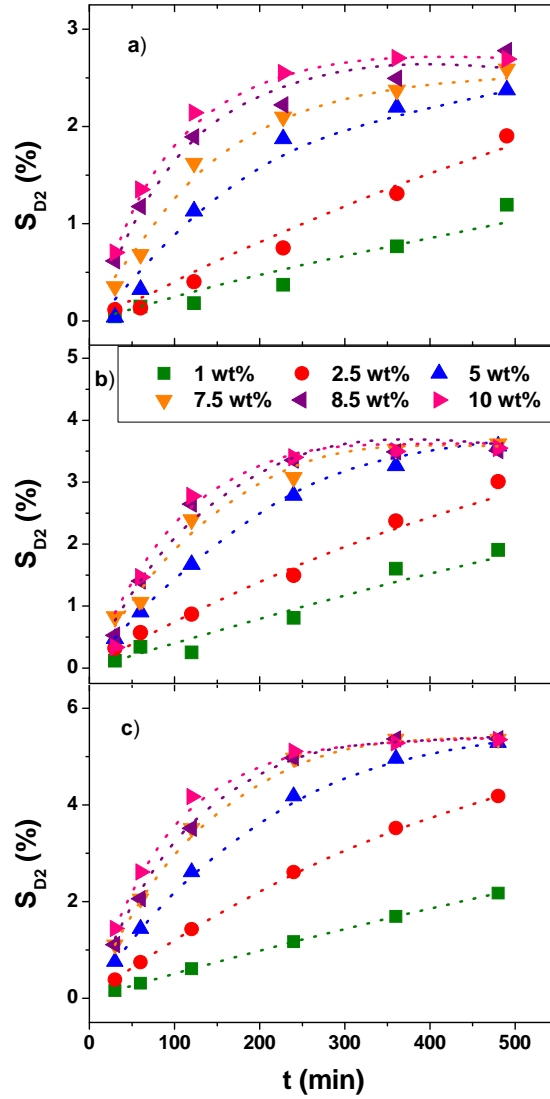


Figura 2.31. Evolución de la distribución de D2 en función del tiempo a diferentes concentraciones de catalizador y diferentes temperaturas a)  $T=50$  °C, b)  $T=60$  °C y c)  $T=80$  °C. Puntos: Valores experimentales, Línea: Valores estimados con modelo desarrollado (TB:G=4:1)

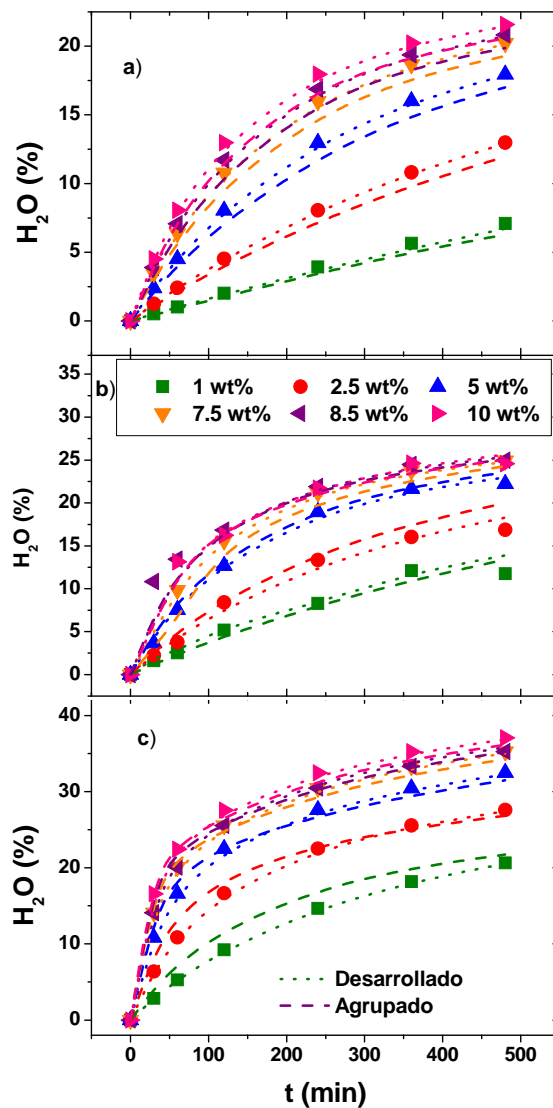


Figura 2.32. Evolución de la distribución de  $H_2O$  en función del tiempo a diferentes concentraciones de catalizador y diferentes temperaturas a)  $T=50$  °C, b)  $T=60$  °C y c)  $T=80$  °C. Puntos: Valores experimentales, Línea puntos: Valores estimados con modelo desarrollado, Línea rayas: Valores estimados con modelo agrupado (TB:G=4:1)

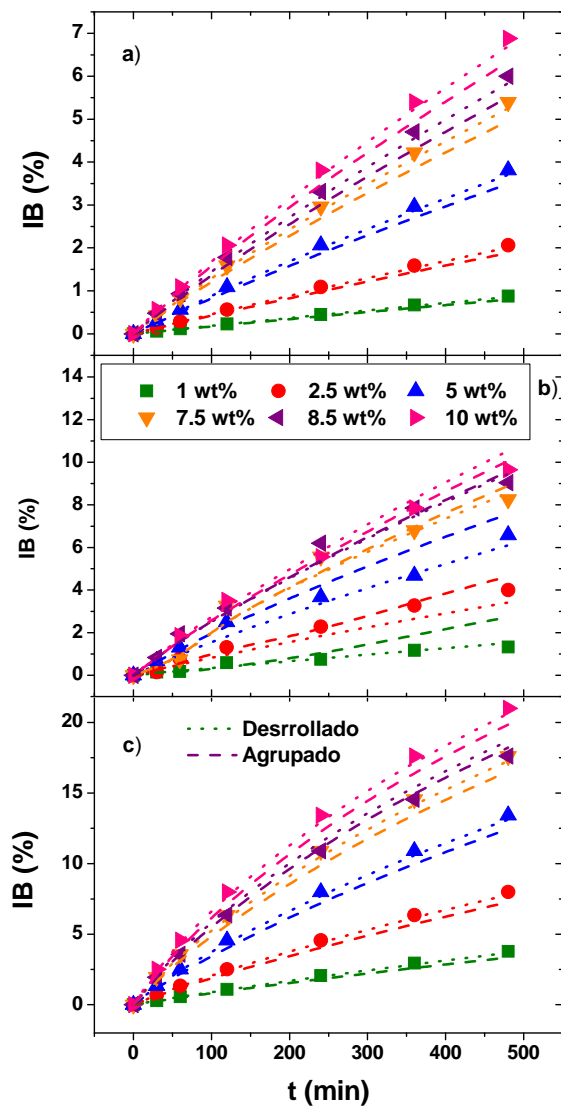


Figura 2.33. Evolución de la distribución de IB en función del tiempo a diferentes concentraciones de catalizador y diferentes temperaturas a) T=50 °C, b) T=60 °C y c) T=80 °C. Puntos: Valores experimentales, Línea puntos: Valores estimados con modelo desarrollado, Línea rayas: Valores estimados con modelo agrupado (TB:G=4:1)

### 2.10. Conclusiones

En este capítulo se ha estudiado la eterificación de glicerina con tert-butanol a diferentes condiciones de operación y con distintos catalizadores. Las conclusiones más importantes derivadas del presente estudio se enumeran a continuación:

1. La eterificación de glicerina con tert-butanol permite trabajar con los reactivos en una única fase, al contrario de lo que ocurre con isobuteno. Sin embargo, la formación de agua en cantidades significativas limita el alcance de la conversión máxima influyendo negativamente sobre el equilibrio.

2. El catalizador más adecuado para llevar a cabo esta reacción de eterificación de glicerina con tert-butanol es la resina de intercambio iónico Amberlyst 15 debido a que presenta una actividad mayor que los otros catalizadores empleados, dando lugar a la mayor conversión de glicerina y a la mayor producción de mono y diéteres, que son los compuestos deseados para obtener aditivos de combustible. Esto es debido a que tiene la mayor acidez y las propiedades texturales más adecuadas para llevar a cabo esta reacción.

3. La tertbutilación de glicerina da lugar a una serie de reacciones de equilibrio catalizadas por ácidos cuyo esquema de reacción se ha obtenido variando los compuestos de partida.

4. La distribución de los productos principales tiene una ligera dependencia con la relación molar de reactivos. La formación de monoéter disminuye al aumentar la relación molar tert-butanol/glicerina, mientras que el diéter aumenta ligeramente. Además, a medida que aumenta esta relación también aumenta la formación del producto secundario isobuteno. Por todas estas razones, se ha escogido la relación molar TB:G=4:1 como la óptima para efectuar el estudio de esta reacción.

5. La presión no tiene influencia significativa sobre el sistema ya que el rango de presiones empleadas (1-5 atm.) no es suficientemente alto para mantener el isobuteno en fase líquida y que reaccione con la glicerina.

6. Se ha comprobado que las propiedades químicas y estructurales del catalizador A15 permanecen sin sufrir cambios importantes después de la reacción; por tanto, este catalizador se puede reutilizar asumiendo una pequeña pérdida de actividad. El empleo de lavados previos con agua o metanol pueden reducir esta ligera pérdida.

7. Al evaluar la influencia de la temperatura sobre la cinética de la reacción se observa que la energía de activación de la formación de monoéteres (M agrupado o M1) es mayor que la correspondiente a los diéteres. Por ello, la formación de estos últimos productos aumenta al hacerlo la temperatura.

8. A medida que aumenta la concentración de catalizador se incrementa la conversión de glicerina y la formación de productos deseados. Sin embargo, como la formación de agua influye negativamente sobre el equilibrio, no hay un aumento significativo de los resultados entre 7,5 y 10 wt%.

9. El modelo predice con bastante exactitud la evolución de los reactivos y productos. Estos resultados se han empleado como punto de partida para realizar el modelo desarrollado, que presenta un mejor ajuste de todas las especies implicadas en el proceso.

Las ecuaciones obtenidas en este estudio se muestran a continuación:

- Modelo agrupado:

$$r_1 = 2,46E11 \cdot \exp\left(-\frac{9137,3}{T}\right) \cdot w \cdot \left[ C_G \cdot C_{TB} - \frac{C_M \cdot C_{H_2O}}{\exp\left(26,37 - \frac{8639,46}{T}\right)} \right] \quad \text{ec. (2.8)}$$

$$r_2 = 2,12E3 \cdot \exp\left(-\frac{3714,2}{T}\right) \cdot w \cdot \left[ C_M \cdot C_{TB} - \frac{C_D \cdot C_{H_2O}}{\exp\left(21,51 - \frac{8083,91}{T}\right)} \right] \quad \text{ec. (2.9)}$$

$$r_4 = 5,9E5 \cdot \exp\left(-\frac{6220,1}{T}\right) \cdot w \cdot C_{TB} \quad \text{ec. (2.10)}$$

10. El modelo desarrollado ajusta los resultados experimentales con una mayor exactitud los resultados experimentales, y además permite predecir el comportamiento de todas las especies diferenciando entre los dos monoéteres y los dos diéteres. Además, al igual que en el caso del modelo simplificado, presenta una dependencia lineal de la velocidad de reacción con la concentración de catalizador, como era de esperar para una reacción heterogénea.



- Modelo desarrollado:

$$r_{1A} = 5,50E8 \cdot \exp\left(-\frac{7155,6}{T}\right) \cdot w \cdot \left[ C_G \cdot C_{TB} - \frac{C_{M1} \cdot C_{H_2O}}{\exp\left(20,63 - \frac{6690,5}{T}\right)} \right] \quad \text{ec. (2.28)}$$

$$r_{1B} = 4,87E3 \cdot \exp\left(-\frac{4054,6}{T}\right) \cdot w \cdot \left[ C_G \cdot C_{TB} - \frac{C_{M2} \cdot C_{H_2O}}{\exp\left(15,62 - \frac{6114,3}{T}\right)} \right] \quad \text{ec. (2.29)}$$

$$r_{2A} = 7,9E3 \cdot \exp\left(-\frac{4226,6}{T}\right) \cdot w \cdot \left[ C_{M1} \cdot C_{TB} - \frac{C_{D1} \cdot C_{H_2O}}{\exp\left(27,20 - \frac{10128}{T}\right)} \right] \quad \text{ec. (2.30)}$$

$$r_{2B} = 2,27E6 \cdot \exp\left(-\frac{7139,0}{T}\right) \cdot w \cdot \left[ C_{M1} \cdot C_{TB} - \frac{C_{D2} \cdot C_{H_2O}}{\exp\left(12,13 - \frac{5481,4}{T}\right)} \right] \quad \text{ec. (2.31)}$$

$$r_3 = 9,49E5 \cdot \exp\left(-\frac{5267,7}{T}\right) \cdot w \cdot \left[ C_{M2} \cdot C_{TB} - \frac{C_{D2} \cdot C_{H_2O}}{\exp\left(20,88 - \frac{6376,3}{T}\right)} \right] \quad \text{ec. (2.32)}$$

$$r_6 = 4,92E5 \cdot \exp\left(-\frac{6178,5}{T}\right) \cdot w \cdot C_{TB} \quad \text{ec. (2.33)}$$

### 2.11. Nomenclatura

$\tau$  : Tortuosidad del catalizador

A15: Resina de intercambio iónico Amberlyst 15

A200: Resina de intercambio iónico Amberlite 200

$A_t$ : Área externa superficial ( $\text{m}^2/\text{g}$ )

$C_i$ : Concentración de la especie  $i$  ( $\text{mol}/\text{kg}$ )

D: Agrupación de diéteres

D1: 1,3-tert-butoxi-propano-2-ol

D2: 1,2-tert-butoxi-propano-3-ol

$D_{AB}$ : Coeficiente de difusión binario de un soluto A a baja concentración en un solvente B ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )

$D_e$ : Coeficiente de difusividad efectiva ( $\text{cm}^3/\text{cm}\cdot\text{s}$ )

$d_p$ : Diámetro de partícula ( $\text{cm}$ )

$d_p$ : Diámetro medio de poro ( $\text{nm}$ )

DTBG: Mono-tert-butil-éter de glicerina

$E_{Ai}$ : Energía de activación de la constante cinética  $k_i$  ( $\text{kJ}/\text{mol}$ )

ETBE: Etil-tert-butil-éter

G: Glicerina

IB: Isobuteno

IRC50: Resina de intercambio iónico IRC50

$K'_{0z}$ : Factor pre-exponencial de la formación de IB en función de la concentración de catalizador ( $1/\text{min}$ )

$k'_z$ : Constante cinética de la formación de IB en función de la concentración de catalizador (1/min)

$k_{0i}$ : Factor pre-exponencial de la formación de productos (kg/mol·min)

$k'_{0i}$ : Factor pre-exponencial de la formación de productos en función de la concentración de catalizador (kg/mol·min)

$k_{0z}$ : Factor pre-exponencial de la formación de IB (1/min)

$K_{ei}$ : Constante de equilibrio de la reacción

$k_i$ : Constante cinética de la formación de productos (kg/mol·min)

$k'_i$ : Constante cinética de la formación de productos en función de la concentración de catalizador (kg/mol·min)

$k_z$ : Constante cinética de la formación de IB (1/min)

M. Agrupación de monoéteres

M1: 1-tert-butoxi-propano-2,3-diol

M2: 2-tert-butoxi-propano-1,3-diol

MTBE: Metil-tert-butil-éter

MTBG: Mono-tert-butil-éter de glicerina

$n_i$ : Orden de reacción de la concentración de catalizador

R: Constante de los gases ideales (J/ mol·K)

$R_i$ : Velocidad de producción de productos y desaparición de reactivos en un reactor discontinuo (mol/ min)

$r_j$ : Velocidad de reacción (mol/ kg·min)

SBA15: Sílice mesoestructurada

$S_{\text{BET}}$ : Área superficial aparente ( $\text{m}^2/\text{g}$ )

SEM: Microscopía electrónica de barrido

$S_i$ : Selectividad de la especie  $i$  (%)

STD: Desviación estándar

T: 1,2,3-tert-butoxi-propano

TB: Tert-butanol

TGA: Análisis termogravimétrico

$t_R$ : Tiempo de reacción (min)

TTBG: Mono-tert-butil-éter de glicerina

$V_A$ : Volumen molar de A a su temperatura de ebullición ( $\text{cm}^3/\text{g}\cdot\text{mol}$ )

$V_p$ : Volumen medio de poro ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )

W: Concentración de catalizador referido a la cantidad de glicerina inicial (wt%)

$X_i$ : Conversión de la especie  $i$

ZSM5: Zeolita tipo ZSM5

$\varepsilon$ : Porosidad del lecho

$\eta$ : Factor de efectividad

$\eta_B$ : Viscosidad del disolvente B (cP)

$\rho_p$ : Densidad de la partícula de lecho ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )

$\phi$ : Módulo de Thiele

## 2.12. Bibliografía

Abella LC, Gaspillo PAD, Maeda M, Goto S. Kinetic Study on the Dehydration of tert-Butyl Alcohol Catalyzed by Ion Exchange Resins International. J. Chem. Kinet. 31 (12): 854-859 (1999)

Albright LR, Jakovac IJ. Catalysis by Functionalized Porous Organic Polymers, Rohm & Haas, Philadelphia, PA 19105 (1985).

Al-Lal AM, Garcia-Gonzalez JE, Llamas A, Monjas A, Canoira L. A new route to synthesize tert-butyl ethers of bioglycerol. Fuel. 93: 632-637 (2012).

Ancillotti F, Fattore V. Oxygenate fuels: Market expansion and catalytic aspect of synthesis. Fuel Proc. Technol. 57: 163-194 (1998)

Behr A, Obendorf L. Development of a process for the acid-catalyzed etherification of glycerine and isobutene forming glycerine tertiary butyl ethers. Eng. Life Sci. 2 (7): 185-189 (2003).

Chang JS, Chen DH. Optimization on the etherification of glycerol with tert-butyl alcohol. J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 42: 760-767 (2011)

Di Serio M, Casale L, Tesser R, Santacesaria E. New Process for the Production of Glycerol tert-Butyl Ethers. Energy Fuels 24: 4668-4672 (2010).

Frusteri F, Arena F, Bonura G, Cannilla C, Spadaro L., Di Blasi O. Catalytic etherification of glycerol by tert-butyl alcohol to produce oxygenated additives for diesel fuel. Appl. Catal. A: Gen. 367: 77-83 (2009).

Frusteri F, Frusteri L, Cannilla C, Bonura G. Catalytic etherification of glycerol to produce biofuels over novel spherical silica supported Hyflon catalysts. Bioresource Technol. 118: 350 (2012).

Hayduk W, Laudie H. Prediction of diffusion coefficients for nonelectrolytes in dilute aqueous solutions. *AIChE Journal* 20: 611-615 (1974).

Honkela ML, Ouni T, Krause AOI. Thermodynamics and Kinetics of the Dehydration of tert-Butyl Alcohol. *Ind. Eng. Chem. Res.* 43: 4060-4065 (2004).

Jamróz ME, Jarosz M, Witowska-Jarosz J, Bednarek E, Tecza W, Jamróz MH, Dobrowolski JCK. Mono- di- and tri-tertbutyl ethers of glycerol. A molecular Study. *Spectrochim. Acta, Part A* 67 (3-4): 980-988 (2007).

Karinen RS, Krause AOI. New biocomponents from glycerol. *Appl. Catal., A* 306: 128-133 (2006).

Kato Y, Honda T, Kanzawa A. Kinetic measurement on the isobutene/water/tert-butanol chemical heat pump; dehydration of tert-butanol. *Int. J. Energ. Res.* 20(8): 681-692 (1996).

Kesling HS, Karas LJ, Liotta FJ. Diesel fuel. US Pat. 5308365 (1994).

Kiatkittipong W, Intarachoen P, Laosiripojana N, Chaisuk C, Praserttham P, Assabumrungrat S. Glycerol ethers synthesis from glycerol etherification with tert-butyl alcohol in reactive distillation. *Comput. Chem. Eng.* 35: 2034-2043 (2011).

Kiatkittipong W, Suwanmanee S, Laosiripojana N, Praserttham P, Assabumrungrat S. Cleaner gasoline production by using glycerol as fuel extender. *Fuel Process Tech* 91:456-60 (2010).

Klepáčová K, Mravec D, Bajus M. Etherification of glycerol with tert - butyl alcohol catalysed by ion-exchange resins. *Chem. Pap.* 60 (3): 224-230 (2006).

Klepáčová K, Mravec D, Bajus M. tert-butalytion of glycerol catalysed by ion-exchange resins. *Appl. Catal., A* 294: 141-147 (2005).

Klepáčová K, Mravec D, Hájeková E, Bajus M. Etherification of glycerol. *Pet. Coal* 45 (1-2): 54-57 (2003).

Klepáčová K, Mravec D, Kaszonyi A, Bajus M. Etherification of glycerol and ethylene glycol by isobutylene. *Appl Catal A-Gen* 328:1-3 (2007).

Lee HJ, Seung D, Filimonov IN, Kim H. Etherification of glycerol by isobutylene. Effects of the density of acidic sites in ion-exchange resin on the distribution of products. *Korean J. Chem. Eng.* 28: 756-762 (2011).

Lee HJ, Seung D, Jung KS, Kim H, Filimonov IN. Etherification of glycerol by isobutylene: Tuning the product composition. *Appl Catal A-Gen* 390:235-244 (2010).

Liu J, Yang B, Yi C. Kinetic Study of Glycerol Etherification with Isobutene. *Ind. Eng. Chem. Res.* 52(10): 3742-3751 (2013).

Melero JA, Vicente G, Morales G, Paniagua M, Bustamante J. Oxygenated compounds derived from glycerol for biodiesel formulation: Influence on EN 14214 quality parameters. *J. Fuel* 88 (8): 2011-2018 (2010).

Melero JA, Vicente G, Morales G, Paniagua M, Moreno JM, Roldán R, Ezquerro A, Pérez C. Acid-catalyzed etherification of bio-glycerol and isobutylene over sulfonic mesostructured silicas. *Appl. Catal., A.* 346: 44-51 (2008).

Melero JA, Vicente G, Paniagua M. Etherification of biodiesel-derived glycerol with ethanol for fuel formulation over sulfonic modified catalysts. *Bioresource Tech.* 103:142-51 (2012).

Ozbay N, Oktar N, Dogu G, Dogu T. Effects of sorption enhancement and isobutene formation on etherification of glycerol with tert-butyl alcohol in a flow reactor, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51: 8788-8795 (2012).

Pariante S, Tanchoux N, Fajula F. Etherification of glycerol with ethanol over solid acid catalysts. *Green Chem* 11: 1256-61 (2009).

Pereira C, Silva VTM, Rodrigues AE. Ethyl Lactate as a solvent: Properties, applications and production processes-a review. *Green Chemistry.* 13: 2658-2671 (2011).

Pico MP, Romero A, Rodríguez S, Santos A. Etherification of Glycerol by tert-Butyl Alcohol: Kinetic Model. *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (28), 9500–9509 (2012).

Pico MP, Rosas JM, Rodríguez S, Santos A, Romero A. Glycerol etherification over acid ion exchange resins: effect of catalyst concentration and reusability. *J. Chem. Technol. Biotech.* (2013) DOI: 10.1002/jctb.4063 (on line 5 abril 2013).

Silva VTM, Pereira C, Rodrigues AE. PermSMBR-A New Hybrid Technology: Application on Green Solvents and Biofuel production. *AIChEJ.* 57, 1841-1851 (2011).

Umar M, Saleemi AR, Qaiser S. Synthesis of ethyl tert-butyl ether with tert-butyl alcohol and ethanol on various ion exchange resin catalysts. *Catal. Commun.* 9: 721-727 (2008).

Van Gerpen J. Biodiesel processing and production. *Fuel Process. Technol.* 86: 1097-1107 (2005).



Yuan Z, Xia S, Chen P, Hou H, Zheng X. Etherification of biodiesel-based glycerol with bioethanol over tungstophosphoric acid to synthesize glycerol ethers. *Energy Fuel*. 25: 3186-91 (2011).

Zhao W, Yang B, Yi C, Lei Z, Xu J. Etherification of Glycerol with Isobutylene to Produce Oxygenate Additive Using Sulfonated Peanut Shell Catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.* 49: 12399-12404 (2010).

---

### **3. ETERIFICACIÓN CATALÍTICA DE GLICERINA CON ALCOHOL BENCÍLICO**

#### **3.1. Introducción**

Como ya se ha comentado anteriormente, la glicerina es un eficiente punto de partida para la síntesis de compuestos oxigenados como poligliceroles y éteres de glicerina mediante diferentes procesos de eterificación (Munshi et al., 2010; Jerzykiewicz et al., 2009; Melero et al., 2010 y 2012; Yuan et al., 2011; Ayoub et al., 2012). De esta manera, en los últimos años se han desarrollado nuevas rutas catalíticas sencillas y respetuosas con el medioambiente con el objetivo de obtener compuestos de alto valor añadido (Gu et al., 2008). Algunas de estas rutas están basadas en la obtención de monoalquil-glicerol-éteres (MAGEs), que presentan un amplio espectro de aplicaciones biológicas como agentes antiinflamatorios, antibacterianos, antifúngicos y antitumorales (Chalmers et al., 1996; Haynes et al., 1994; Mori et al., 1998); al igual que pueden emplearse como disolventes (Queste et al., 2006) y compuestos criogénicos (Koshchii, 2002). Por otra parte, estos monoéteres son precursores de compuestos como los 1,3-dioxolan-2-ona (Horibe et al., 2002) y bis (sodio-sulfonato-éster) (Okutsu et al., 2004), base de surfactantes muy empleados en numerosos ámbitos (Ono et al., 1998). Uno de ellos es el empleo de los dioxolanos como aditivos de combustibles (Flynn et al., 2001) para las emisiones de partículas y la producción de NOx en los motores diésel (Lü et al., 2005).

Generalmente la eterificación de la glicerina se ha llevado a cabo con olefinas como el isobuteno (Liu et al., 2013; Melero et al., 2008; Lee et al., 2011) y alcoholes como el tert-butanol (Pico et al., 2012 y 2013; Frusteri et al., 2009); sin embargo, se han publicado numerosos estudios en los últimos años en los que se parte de materias primas diferentes (Pico et al., 2013b).

Un ejemplo es la investigación presentada por Gu y colaboradores (Gu et al., 2008), en la que estudian las reacciones de eterificación producidas entre la glicerina y diferentes reactivos como alcoholes bencílicos, propargílicos y alílicos, olefinas y dibencil-éteres, y a partir de las que se obtienen monoéteres con rendimientos elevados. Por otro lado, Shi y colaboradores (Shi et al., 2010) han publicado la alquilación catalítica reductiva para sintetizar 1-O-alkil mono- y di-éteres de glicerina lineales en una única etapa empleando un catalizador de Pd y un ácido de Brønsted como co-catalizador.

Da Silva y colaboradores (Da Silva et al., 2009) han llevado a cabo el estudio de la eterificación de glicerina con alcohol bencílico en presencia de diferentes catalizadores y con eliminación continua de agua, obteniendo buenos resultados en la mayoría de los casos. Sin embargo, Suriyaprapadilok y colaboradores (Suriyaprapadilok et al., 2011) han estudiado la misma reacción pero partiendo de la transformación previa de la glicerina en solketal (2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il) metanol) y sin eliminación de agua, lo que limita la obtención de éteres por la reversibilidad de las reacciones.

Yadav y colaboradores (Yadav et al., 2012), han llevado a cabo la reacción empleando 1-fenil-etanol como agente eterificante y como catalizadores diferentes heteropoliácidos soportados sobre sílice mesoporosa hexagonal y arcilla K-10. Los autores han obtenido una ecuación global de segundo orden que describe la cinética del proceso mediante ajuste de los resultados experimentales, teniendo en cuenta que todas las especies se adsorben débilmente sobre la superficie del catalizador.

Finalmente, Gaudin y colaboradores (Gaudin et al., 2011) estudiaron la eterificación directa de glicerina con alcoholes de cadena larga, que normalmente transcurre con dificultad debido al mal contacto entre la glicerina y los alcoholes. En este caso, los autores emplearon un catalizador basado

en el ácido dodecilbenceno-sulfónico, que permite establecer un contacto adecuado entre las diferentes fases de reacción permitiendo una síntesis directa de surfactantes a partir de los MAGEs.

El objetivo de esta parte del trabajo es el estudio del efecto de diferentes catalizadores sobre la reacción de glicerina con alcohol bencílico. Además, se analiza la influencia de diferentes variables sobre la conversión de reactivos y la distribución de productos; tal es el caso de la relación molar de reactivos, la eliminación de agua del medio de reacción, la temperatura y la concentración de catalizador. Estas variables se incluyen en dos modelos cinéticos que permitan describir el comportamiento de las diferentes especies implicadas en el proceso.

### 3.2. Estudio del esquema de la reacción

Para llevar a cabo este estudio se han realizado diversos experimentos que se indican en la Tabla 3.1. En ellos, a temperatura y concentración de catalizador constantes, se han variado los compuestos de partida con objeto de analizar los productos obtenidos y su influencia en el esquema de reacción de la eterificación de glicerina con alcohol bencílico.

Tabla 3.1. Condiciones experimentales del estudio del mecanismo de la reacción

Reactivos	Relación Molar	T (°C)	Catalizador (Wt%)	t (min)
Bz+G	11	90	4,6	0-480
Bz+M	1:1	90	4,6	0-480
DBZ+G	1:1	90	4,6	0-480
Bz	-	90	4,6	0-480
G	-	90	4,6	0-480

A partir de estas reacciones se ha concluido que la reacción objeto de estudio, es decir, Bz+G, da lugar a cinco productos principales: dos monoéteres y dos diéteres: 1-benciloxi-propan-2,3-diol (M1), 2-benciloxi-propan-1,3-diol (M2), 1,3-di-benciloxi-propan-2-ol (D1) y 1,2-di-benciloxi-propan-3-ol (D2), así como un triéter: 1,2,3-tri-benciloxi-propano (T).

Si se pone en contacto únicamente el Bz con el catalizador A15 tiene lugar la dimerización del mismo originando DBZ y  $H_2O$ , lo que influye negativamente en la eterificación de la glicerina mediante un consumo improductivo de Bz; sin embargo, en presencia de trazas de agua el DBZ podría reaccionar con G para producir monoéter (Gu et al., 2008). Por el contrario, la G en medio ácido en las condiciones de reacción estudiadas no da lugar a ningún producto.

La reacción entre el Bz y el M da como resultado la aparición de diéteres y de subproducto DBZ, así como de cantidades muy pequeñas de triéter.

Estos resultados permiten establecer el siguiente esquema de reacción (Figura 3.1), que coincide con otros previamente descritos en bibliografía para la misma reacción y otras similares (da Silva et al., 2009; Gu et al., 2007).

Se ha detectado la presencia de subproductos muy minoritarios en alguna de las reacciones. Tal es el caso del tolueno, el benzaldehído y el estilbeno (Figura 3.2.), que también se encuentran en reacciones donde están implicados el Bz y el DBZ en condiciones semejantes (Sreekumar et al., 1993). Sin embargo, estos subproductos no se generan en todas las reacciones, y cuando lo hacen es en cantidades muy pequeñas, por lo que se han considerado despreciables para llevar a cabo este estudio.

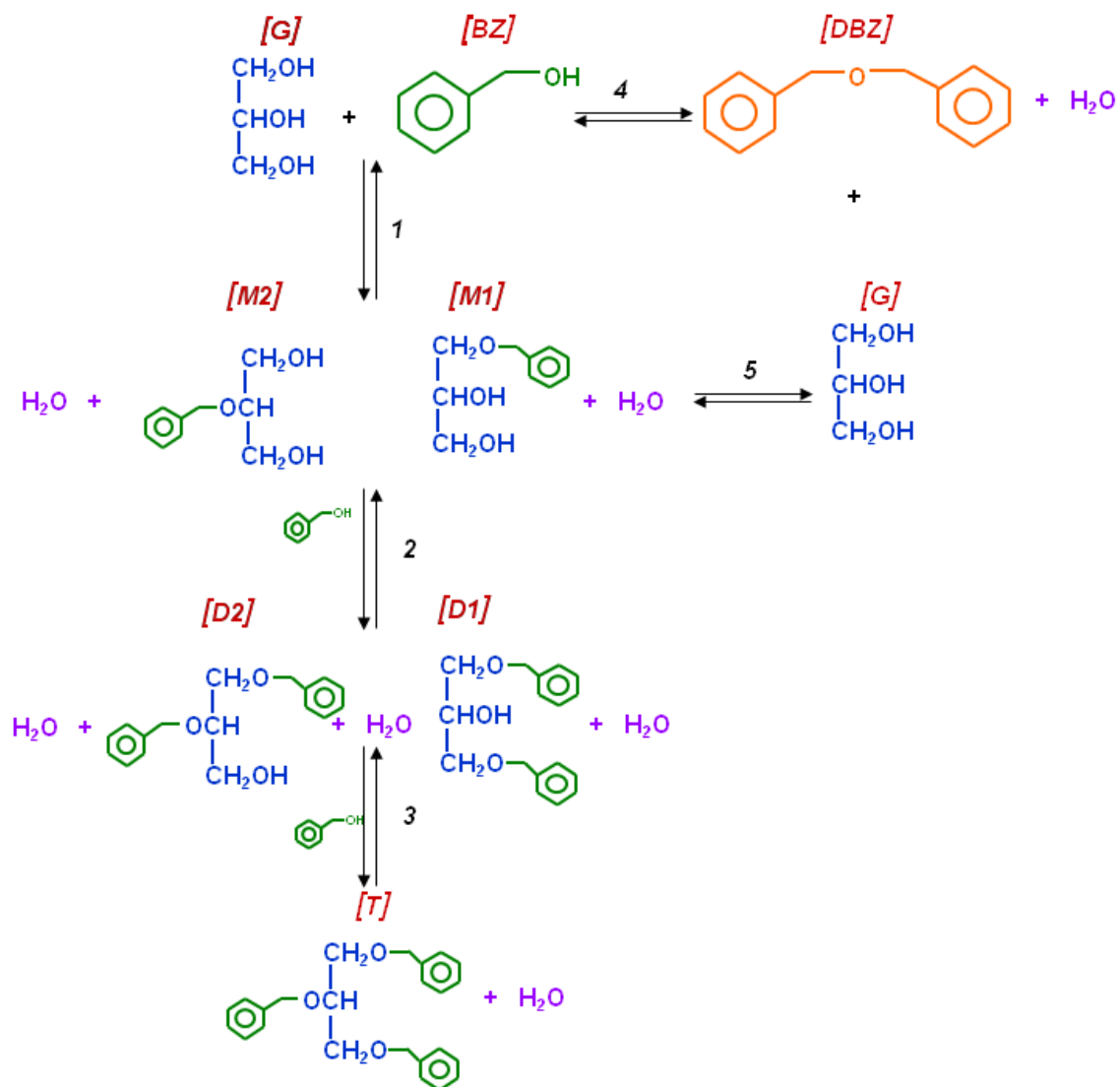


Figura 3.1. Esquema de la eterificación de glicerina con alcohol bencílico.



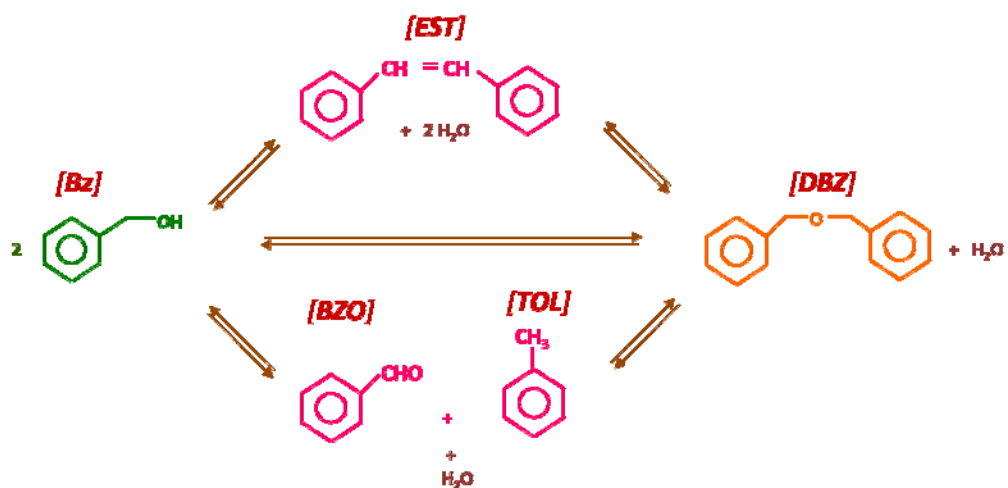


Figura 3.2. Esquema de las reacciones de alcohol bencílico y dibenciléter.

### 3.3. Selección del catalizador

El estudio de la selección del catalizador para la eterificación de la glicerina con alcohol bencílico se ha llevado a cabo bajo las condiciones experimentales indicadas en la Tabla 3.2, en donde la concentración de catalizador viene expresada en porcentaje en peso referido a la masa total de la mezcla. La temperatura y la relación molar de reactivos se ha mantenido constante en todos los casos.

Tabla 3.2. Condiciones experimentales del estudio de la selección del catalizador

Catalizador	Bz:G	T (°C)	Catalizador (wt%)	t (min)
A15	1:1	90	4,6	0-480
A200	1:1	90	4,6	0-480
SBA15	1:1	90	4,6	0-480
ZSM5	1:1	90	4,6	0-480

En la Figura 3.3. a) y b) se puede observar la evolución de la conversión de reactivos con el tiempo para los diferentes catalizadores empleados. A la vista de estos resultados, se puede deducir que los valores más altos de conversión, tanto en glicerina como en alcohol bencílico, se obtienen con A15. En este caso, la conversión de glicerina alcanzada está alrededor de 0,6, mientras que en el caso de alcohol bencílico es ligeramente

superior, en torno a 0,7. Esto es debido a que la formación de DBZ depende únicamente del alcohol bencílico como ya se ha visto en la Figura 3.1 (esquema de reacción).

Por otro lado, A200 muestra una conversión de reactivos menor que A15. En la Tabla 1.1. de Caracterización de Catalizadores se puede comprobar que las propiedades texturales de ambos catalizadores son muy semejantes, por lo que la accesibilidad a los centros activos sería prácticamente la misma. Sin embargo, la diferencia en la conversión de reactivos obtenida podría deberse al hecho de que A200 presenta una acidez menor que A15, como ya ocurría en el caso de la eterificación con tertbutanol.

En el caso de SBA15, a pesar de que tiene la mayor área superficial y el volumen de poro más elevado, su acidez y su diámetro de poro son menores que en el caso de las resinas de intercambio iónico. Los productos generados mediante las reacciones de eterificación de glicerina con alcohol bencílico son muy voluminosos, el valor tan bajo de tamaño de poro que presenta este catalizador podría dificultar el acceso a los centros ácidos e impedir la difusión de las moléculas durante la reacción. Además, como se ha comentado antes, su acidez es muy baja.

En el caso de ZSM5 ocurre una situación semejante; es un catalizador con propiedades texturales adecuadas pero su acidez es demasiado baja. Tal y como se refleja en bibliografía, un desarrollo pobre de la estructura porosa y una baja acidez son los principales responsables de la baja actividad de estos catalizadores. (Klepáčová et al., 2007, Frusteri et al., 2012, Pico et al., 2013b)).

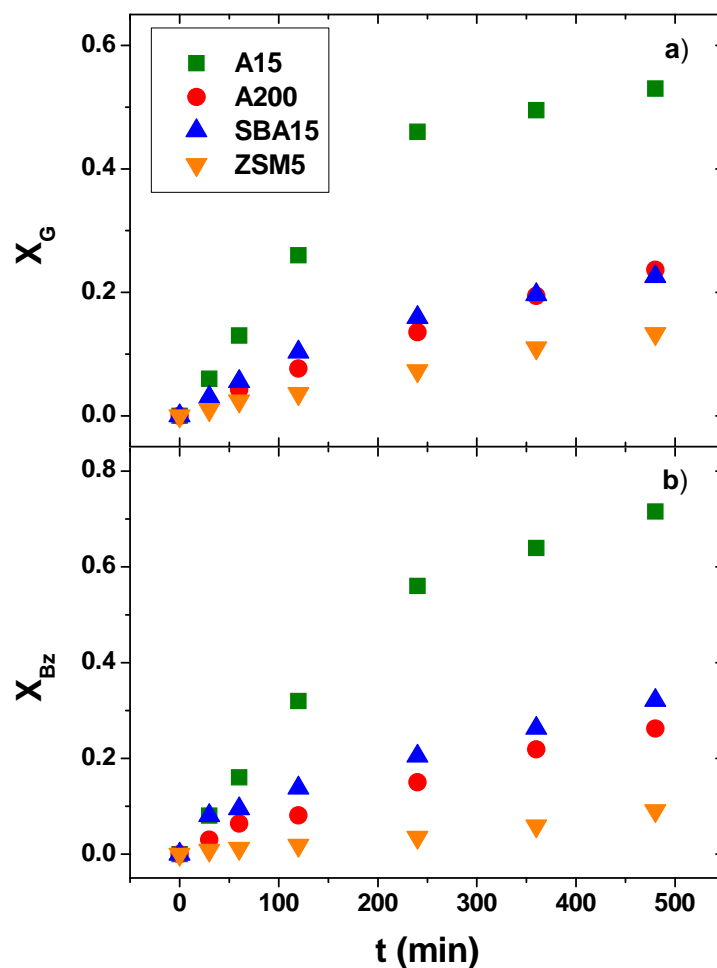


Figura 3.3. Evolución de la conversión de reactivos con el tiempo a) glicerina, b) alcohol bencílico (T=90 °C, 4,6 wt%, Bz:G=1:1)

En la Figura 3.4. se muestra la evolución de los monoéteres (a) y diéteres (b) con el tiempo empleando los diferentes catalizadores estudiados. La selectividad a los productos se ha definido como se muestra en la ecuación 3.1.

$$S = \frac{\text{Producto}}{\text{Bz reaccionado}} \times 100 \quad \text{ec. (3.1.)}$$

En la Figura 3.4a, la distribución de monoéteres disminuye con el tiempo en todos los casos excepto en ZSM5, en el que es el único producto. En el caso de A15 la producción de diéteres (Figura 3.4b) es mucho mayor que en el resto de catalizadores, ya que se alcanzan selectividades en torno al 5 %. En cambio, con A200 y SBA15 la selectividad está en torno al 2,5-2 %, valores prácticamente constantes con el tiempo desde los 100 min aproximadamente. En el caso de ZSM5 como sólo se obtienen monoéteres, su selectividad a estos productos es del 100 %. De esta manera, se puede decir que la evolución de la selectividad a monoéteres con el tiempo sigue el orden contrario al de la conversión de glicerina; es decir, a medida que aumenta la conversión de glicerina se favorece la formación de diéteres y la de monoéteres disminuye. Este resultado es debido a que la formación de los diéteres tiene lugar en un proceso en serie como puede observarse en el esquema de reacción propuesto (Figura 3.1.).

En la Figura 3.4 c se muestra la evolución de la selectividad de DBZ con los distintos catalizadores. En el caso de emplear A15 se observa una disminución de dicha selectividad con el tiempo, debido a que este compuesto puede reaccionar con la glicerina produciendo monoéter. Con A200 y SBA15 la tendencia es semejante a la evolución del diéter, la selectividad aumenta con el tiempo obteniendo valores ligeramente superiores con el empleo de SBA15. Esto se debe a que, con estos catalizadores, la reacción 5 del esquema de reacción representado en la Figura 3.1. no tiene lugar. Por último, el empleo de ZSM5 no favorece la formación de este compuesto.

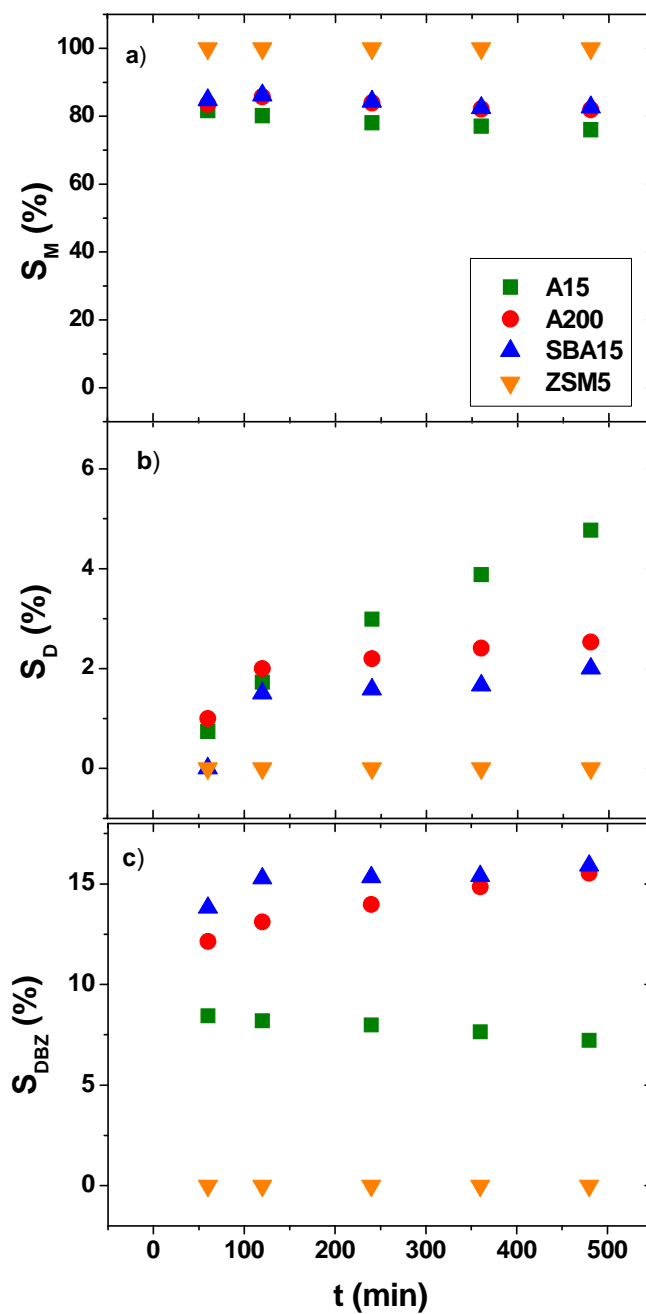


Figura 3.4. Evolución de la selectividad de productos con el tiempo a) monoéteres, b) diéteres y c) dibencil-éter ( $T=90\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 4,6 wt%, Bz:G=1:1)

En la Figura 3.5 se muestra una comparación del comportamiento de los catalizadores en función de la conversión de reactivos y la distribución de productos. Como se puede observar, la mayor conversión de glicerina se alcanza con A15, igual que en el caso de la selectividad a diéteres. En el caso de los catalizadores A200 y SBA15, tanto la conversión de glicerina como la distribución de productos es muy semejante, en ambos casos la formación de diéteres es muy baja y la formación de diéteres es nula. Por otro lado, ZSM5 muestra la menor conversión a glicerina, siendo los monoéteres los únicos productos obtenidos.

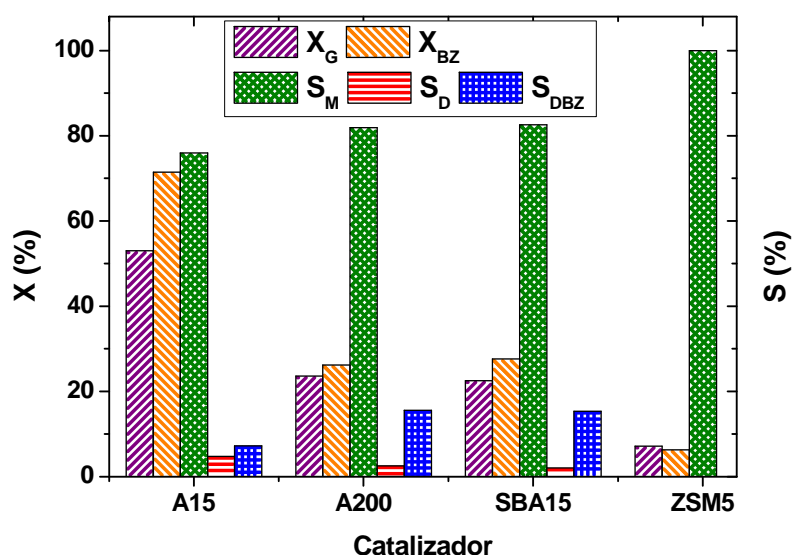


Figura .5. Conversión de glicerina y selectividad a éteres sobre los diferentes catalizadores estudiados (A15, A200, SBA15 y ZSM5) a 90 °C, 4,6 wt%, Bz:G=1:1 y  $t_R$ =480 min.

En la Figura 3.6. se compara la selectividad obtenida para los productos principales de la reacción cuando la conversión de glicerina es 0,22.

Se puede observar en esta Figura que la selectividad a monoéter es muy parecida en el caso de A15, A200 y SBA15 (en torno al 80 %). Sin embargo, las reacciones químicas de formación de diéter con A200 y SBA15 son mucho más lentas debido a su menor acidez, por lo que a un mismo tiempo de reacción (Figura 3.5) no se alcanzan los mismos valores. Un caso similar es el de ZSM5, como su acidez es mucho menor, la reacción transcurre a menor velocidad y no alcanza la conversión estudiada en el tiempo de reacción analizado.

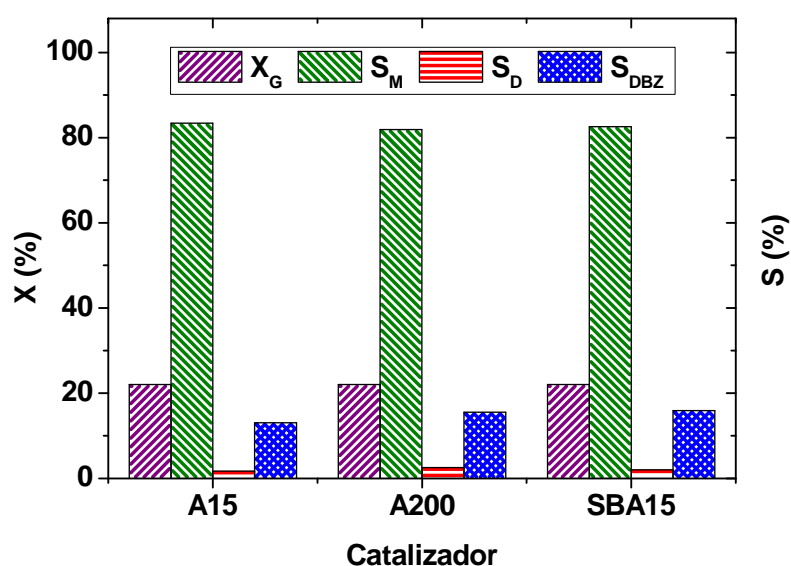


Figura 3.4. Selectividad a éteres sobre los diferentes catalizadores estudiados (A15, A200, SBA15 y ZSM5) a 90 °C, 4,6 wt%, Bz:G=1:1 y  $X_G=0,22$ .



A partir de estos resultados se puede concluir que el catalizador más adecuado de entre los analizados para llevar a cabo esta reacción de eterificación de glicerina con alcohol bencílico es la resina de intercambio iónico Amberlyst 15. Por tanto, se va a continuar este trabajo empleando esta resina comercial.

### **3.4. Influencia del agua en el medio de reacción**

Este estudio se ha llevado a cabo para comprobar la influencia que puede tener la formación de agua sobre los resultados obtenidos, ya que como se ha visto en el estudio de la eterificación de glicerina con tert-butanol, su influencia sobre el equilibrio es negativa. Para ello se ha llevado a cabo una serie de experimentos que se muestran en la Tabla 3.3. En ella se muestra que se han estudiado varias relaciones molares empleando la configuración del reactor miniclave (Figura 3.7 del Procedimiento Experimental) y la configuración con bomba de vacío (Figura 3.8 del Procedimiento Experimental), que permite extraer el agua formada de manera continua. El estudio de la influencia de la relación molar de reactivos sobre la eterificación de glicerina con alcohol bencílico se detalla en el apartado siguiente.

En estos experimentos se ha variado la relación molar de reactivos entre Bz:G=5:1 y 1:1 mientras que la temperatura y la concentración de catalizador se han mantenido constantes. El vacío aplicado ha sido 35 mbar, suficiente para eliminar únicamente el agua en las condiciones de trabajo. Para ello se ha partido de los datos mostrados en la Tabla 3.4, en la que se muestran las presiones de vapor de algunos de los compuestos implicados en el proceso a las temperaturas empleadas. No se han encontrado datos bibliográficos de los éteres M y D, pero es razonable suponer que los valores

de presión a la que se vaporizan sean más bajos que los correspondientes a los reactivos.

Tabla 3.3. Condiciones experimentales del estudio de la influencia del agua generada

<b>Bz:G</b>	<b>T (°C)</b>	<b>Catalizador (wt%)</b>	<b>P (atm)</b>	<b>t (min)</b>
5:1	80	4,6	1	0-480
4:1	80	4,6	1	0-480
3:1	80	4,6	1	0-480
2:1	80	4,6	1	0-480
1:1	80	4,6	1	0-480
5:1	80	4,6	vacío	0-480
4:1	80	4,6	vacío	0-480
3:1	80	4,6	vacío	0-480
2:1	80	4,6	vacío	0-480
1:1	80	4,6	vacío	0-480

Tabla 3.4. Presiones de vapor de los compuestos que intervienen en la reacción a las distintas temperaturas de trabajo.

Compuesto	T (°C)	Pv (mbar)
Bz	80	6,87
	90	9,16
	100	12,09
G	80	0,05
	90	0,08
	100	0,12
H <sub>2</sub> O	80	465,08
	90	567,72
	100	688,65
DBZ	80	0,37
	90	0,50
	100	0,66

A partir de estos experimentos se han obtenido los resultados de conversión de glicerina que se muestran en la Figura 3.5. Como se puede observar, la conversión es bastante superior en el caso de emplear la bomba de vacío (aproximadamente un 47 %), ya que al eliminar el agua del medio de reacción el equilibrio se desplaza hacia la formación de productos.

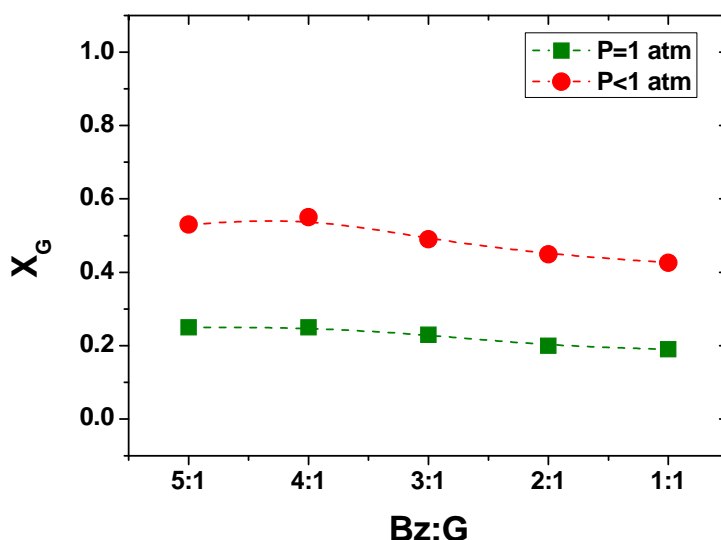


Figura 3.5. Evolución de la conversión de glicerina a diferentes relaciones molares con y sin eliminación de agua (T=80 °C, 4,6 wt%)

En la Figura 3.6 se puede observar que, cuando no se produce la eliminación continua de agua, la selectividad hacia los monoéteres es mayor que en los experimentos a vacío; además, cuando la reacción tiene lugar en medio acuoso no hay selectividad a diéteres. En el caso de la formación de DBZ se puede observar que esta reacción no está muy influida por la eliminación de agua en las condiciones estudiadas, aunque es ligeramente inferior en el caso de que exista agua en el medio. Esto puede ser debido a

que, en presencia de agua, el DBZ reacciona con mayor facilidad para producir M, disminuyendo así su concentración en el medio. Por tanto, el resto de reacciones se va a llevar a cabo mediante el método de eliminación de agua para favorecer la formación de productos.

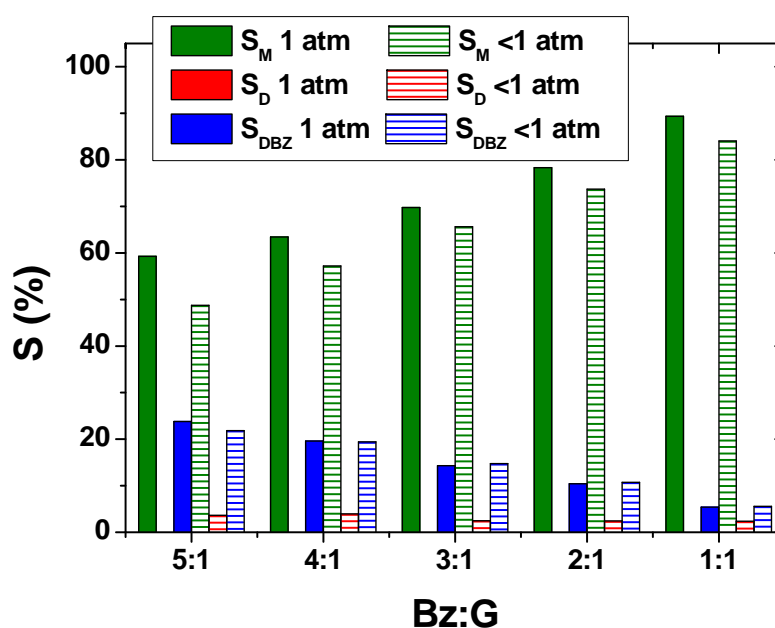


Figura 3.6. Evolución de la selectividad de productos a diferentes relaciones molares con y sin eliminación de agua (color sólido: sin eliminación de agua, color rayado: con eliminación de agua)

### 3.5. Influencia de la relación molar de reactivos

En el estudio de este proceso se ha llevado a cabo el análisis de la influencia de la relación molar de reactivos. Para ello se ha realizado una serie de experimentos cuyas condiciones de operación se muestran en la Tabla 3.5. En ella se puede observar que, manteniendo la temperatura y la concentración de catalizador constantes, se ha variado la relación molar Bz:G entre 3:1 y 1:3.

Tabla 3.5. Condiciones experimentales del estudio de la influencia de la relación molar de reactivos

Bz:G	T (°C)	Catalizador (wt%)	t (min)
3:1	80	4,6	0-480
2:1	80	4,6	0-480
1:1	80	4,6	0-480
1:2	80	4,6	0-480
1:3	80	4,6	0-480

A partir de estos experimentos se ha observado que, como muestra la Figura 3.7, se produce un incremento en la conversión de glicerina a medida que disminuye la cantidad de glicerina en la relación molar Bz:G de 1:3 a 1:1.

Sin embargo, una disminución mayor, esto es de 1:1 a 3:1, produce un efecto poco significativo en la citada conversión.

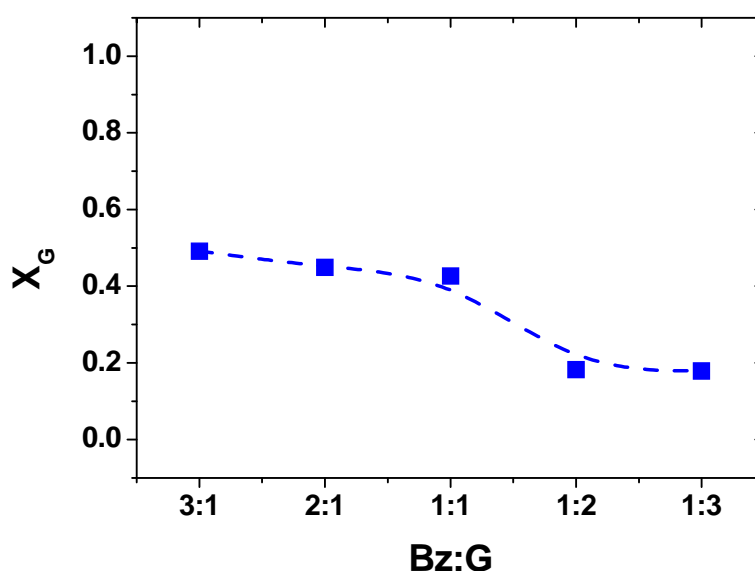


Figura 3.7. Influencia de la relación molar de reactivos Bz:G en la conversión de glicerina ( $T=80\text{ }^{\circ}\text{C}$  y 4,6 wt%)

En la Figura 3.8 se muestra la variación de los productos obtenidos en función de la relación molar de reactivos. Como se puede observar, cuando Bz está en exceso los productos mayoritarios de la eterificación de glicerina son el M y el DBZ. Sin embargo, cuando G es el reactivo más abundante, la formación de M se ve favorecida al mismo tiempo que la selectividad hacia DBZ disminuye. Por todas estas razones, se ha decidido fijar la relación molar Bz:G=1:1 como la óptima para llevar a cabo el resto del estudio, ya que la conversión de glicerina disminuye poco respecto a relaciones mayores, y la selectividad al producto no deseado DBZ es bastante baja.

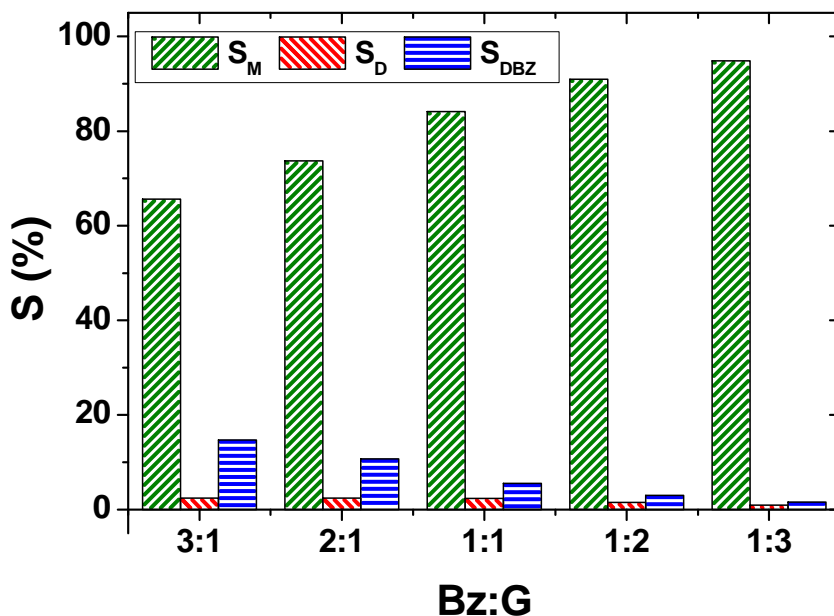


Figura 3.8. Influencia de la relación molar de reactivos Bz:G en la selectividad a productos ( $T=80\text{ }^{\circ}\text{C}$  y 4,6 wt%)

En la Figura 3.9 se representa la distribución de productos en función de la conversión de glicerina a diferentes relaciones molares de reactivos. Como se puede observar en la Figura 3.9 a, la menor selectividad a monoéter se obtiene con una relación molar de Bz:G=3:1. Por otro lado, a medida que aumenta la conversión de glicerina la selectividad a monoéter disminuye, dando lugar a la formación de diéter (Figura 3.9 b).

La selectividad a diéter es muy semejante en todos los casos, presentando siempre una tendencia ascendente a medida que la conversión de glicerina aumenta. La selectividad a DBZ es mayor cuando Bz es el reactivo mayoritario (Figura 3.9 c). Sin embargo, cuando la glicerina está en



exceso o en cantidad estequiométrica, DBZ puede reaccionar con ella dando lugar al monoéter, por lo que presenta una tendencia que disminuye al aumentar la conversión de glicerina.

Estos resultados están de acuerdo con lo descrito en bibliografía por Gu et al. (Gu et al., 2008), que obtuvieron una producción muy baja de DBZ empleando una relación molar 1:1. Por otro lado, da Silva et al. (da Silva et al., 2009) emplearon una relación inicial de reactivos de 3:1 Bz:G, obteniendo M y DBZ mayoritariamente con todos los catalizadores empleados.

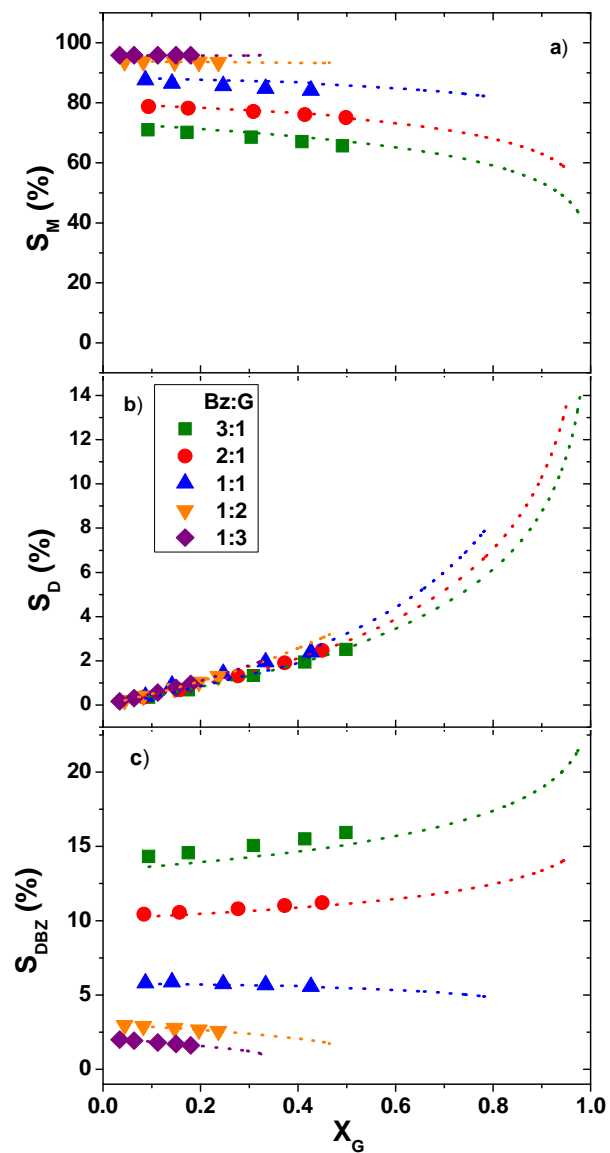


Figura 3.9. Distribución de productos en función de la  $X_G$  a diferentes relaciones molares Bz:G a)  $S_M$ , b)  $S_D$  y c)  $S_{DBZ}$ . Símbolos: Datos experimentales. Línea de puntos: Valores estimados con el modelo ER (T=80 °C y 4,6 wt%)

### 3.6. Cálculo del Módulo de Thiele y del Factor de Efectividad

El módulo de Thiele se ha calculado en función de la expresión que corresponde a las partículas esféricas en una ecuación de primer orden para la reacción de eterificación de glicerina con alcohol bencílico únicamente (reacción 1 de la Figura 3.1.), debido a la complejidad del sistema de reacción estudiado. La ecuación correspondiente se muestra a continuación (ecuación 3.2.)

$$\phi = \frac{dp}{6} \cdot \sqrt{\frac{k \cdot \rho_p}{D_e}} \quad \text{ec. (3.2.)}$$

donde:

$d_p$  es el diámetro de partícula (cm)

$k$  es la constante cinética de primer orden ( $\text{cm}^3/\text{g} \cdot \text{s}$ )

$\rho_p$  es la densidad de la partícula ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )

$D_e$  es el coeficiente de difusividad efectivo ( $\text{cm}^2/\text{cm} \cdot \text{s}$ )

La difusividad efectiva  $D_e$  de un compuesto  $j$  se expresa como se indica en la ecuación (3.2.)

$$D_e = \frac{\varepsilon \cdot D_{AB}}{\tau} \quad \text{ec. (3.3.)}$$

donde  $\tau$  es 4,9 y  $\varepsilon$  es 0,33 (Albright et al.).

Las difusividades moleculares a dilución infinita se han estimado mediante la correlación de Scheibel (ecuación 3.3), que modifica la ecuación de Wilke-Chang eliminando el factor de asociación (Hayduk et al. 1974).

$$D_{A,B} = \frac{25.2 \cdot 10^{-8} \cdot T}{\eta_B \cdot V_A^{1/3}} \quad \text{ec. (3.4)}$$

donde:

T es la temperatura (K)

$\eta_B$  es la viscosidad del disolvente B (cP)

$V_A$  es el volumen molar de A a su temperatura de ebullición ( $\text{cm}^3/\text{g} \cdot \text{mol}$ )

El factor de efectividad se ha evaluado en función del módulo de Thiele mediante la ecuación 3.4, que se muestra a continuación.

$$\eta = \frac{1}{\phi_s} \cdot \left( \frac{1}{\tanh(3\phi_s)} - \frac{1}{3\phi_s} \right) \quad \text{ec. (3.5)}$$

Los resultados obtenidos para todas las temperaturas estudiadas se indican en la Tabla 3.5.

Tabla 3.5. Cálculo del módulo de Thiele y factor de Efectividad

T (°C)	D <sub>e</sub> (cm <sup>2</sup> /s)	k 1 <sup>er</sup> orden (cm <sup>3</sup> /g·s)	Módulo Thiele	Factor Efectividad
80	9.88E-07	8.64E-03	0.784	0.961
90	1.23E-06	1.14E-02	0.804	0.959
100	1.53E-06	2.08E-02	0.978	0.942

Los valores obtenidos para el factor de efectividad muestra que las limitaciones a la transferencia interna de materia son despreciables.

### **3.7. Influencia de la temperatura y de la concentración de catalizador**

Para llevar a cabo este estudio se han realizado diversos experimentos cuyas condiciones se indican en la Tabla 3.7. En ellos se ha variado la temperatura y la concentración de catalizador, así como la relación molar entre reactivos para un mismo tiempo de reacción.

Tabla 3.7. Condiciones experimentales del estudio de la influencia de la temperatura y la concentración de catalizador

<b>T (°C)</b>	<b>Catalizador (wt%)</b>	<b>Bz:G</b>	<b>t (min)</b>
80	3,45 - 4,6 - 5,5 - 9,2	1:1	0-480
90	3,45 - 4,6 - 5,5 - 9,2	1:1	0-480
100	3,45 - 4,6 - 5,5 - 9,2	1:1	0-480
80	4,6 - 6,3 - 7,6 - 12,6	1:2	0-480
90	4,6 - 6,3 - 7,6 - 12,6	1:2	0-480
100	4,6 - 6,3 - 7,6 - 12,6	1:2	0-480
80	4,6 - 7,2 - 8,6 - 14,4	1:3	0-480
90	4,6 - 7,2 - 8,6 - 14,4	1:3	0-480
100	4,6 - 7,2 - 8,6 - 14,4	1:3	0-480

En estos experimentos se han identificado cuatro éteres: M1, M2, D1 y D2. Cabe destacar que M1 es el producto más abundante, seguido de M2; los diéteres se forman en menor cantidad, aunque D1 es el mayoritario. En cuanto al triéter T, sólo se han podido cuantificar trazas del mismo en el rango de temperatura estudiado, probablemente debido a razones de impedimento estérico como se comenta en otros trabajos de reacciones similares (Frusteri et al., 2009). Esta distribución de productos puede explicarse debido a que la eterificación de la glicerina tiene lugar más fácilmente en los grupos hidroxilo primarios (M1 y D1), al igual que ocurría en el caso de la eterificación con tert-butanol (Lee et al., 2010) y en el de otros alcoholes como el 1-fenil-etanol (Yadav et al., 2012). Además de estos productos se ha detectado también la presencia de dibencileter como producto de la reacción secundaria de la dimerización del alcohol bencílico.

#### *3.7.1. Influencia de la temperatura*

La influencia de la temperatura sobre la conversión de reactivos se muestra en la Figura 3.12; y en las Figuras 3.13-3.15 la distribución de productos a las diferentes temperaturas estudiadas. Como se puede observar en la Figura 3.12, se produce un incremento considerable en la conversión de reactivos cuando aumenta la temperatura. La conversión final de glicerina varía entre 0,4 y 0,7 a 80 y 100 °C respectivamente; mientras que el Bz lo hace entre 0,5 y 0,9 a las mismas temperaturas.

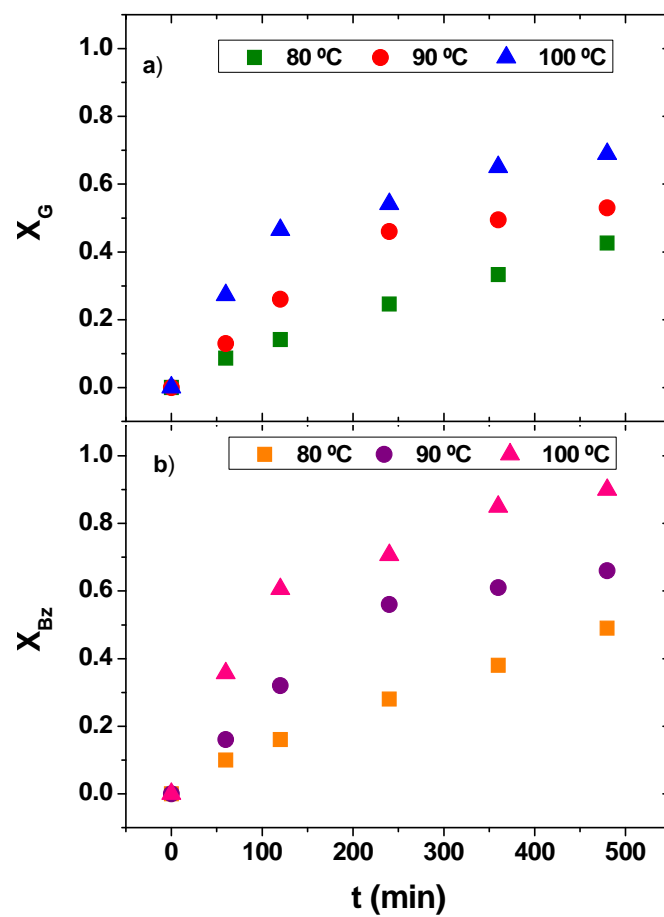


Figure 3.12. Influencia de la temperatura en a) conversión de G y b) conversión de Bz (4,6 wt%, Bz:G=1:1)



La Figura 3.13a muestra que M se comporta como un producto intermedio, de acuerdo con el esquema de reacción mostrado en la Figura 3.5. Así, la selectividad de M disminuye ligeramente al aumentar la temperatura, mientras que D aumenta al variar de 80 a 100 °C. En este trabajo, los diéteres se han considerado como productos finales ya que no tiene lugar la formación de T.

Por último, en la Figura 3.13c se muestra la selectividad a DBZ. En ella se observa que dicha selectividad aumenta al hacerlo la temperatura. El DBZ presenta un perfil correspondiente a un producto intermedio, tal y como ocurría en el caso de M. Esta ligera disminución de la selectividad a lo largo del tiempo, principalmente a elevadas temperaturas, se debe a que este compuesto puede reaccionar con la glicerina para generar monoéter (Gu et al., 2008) como ya se ha comentado anteriormente.

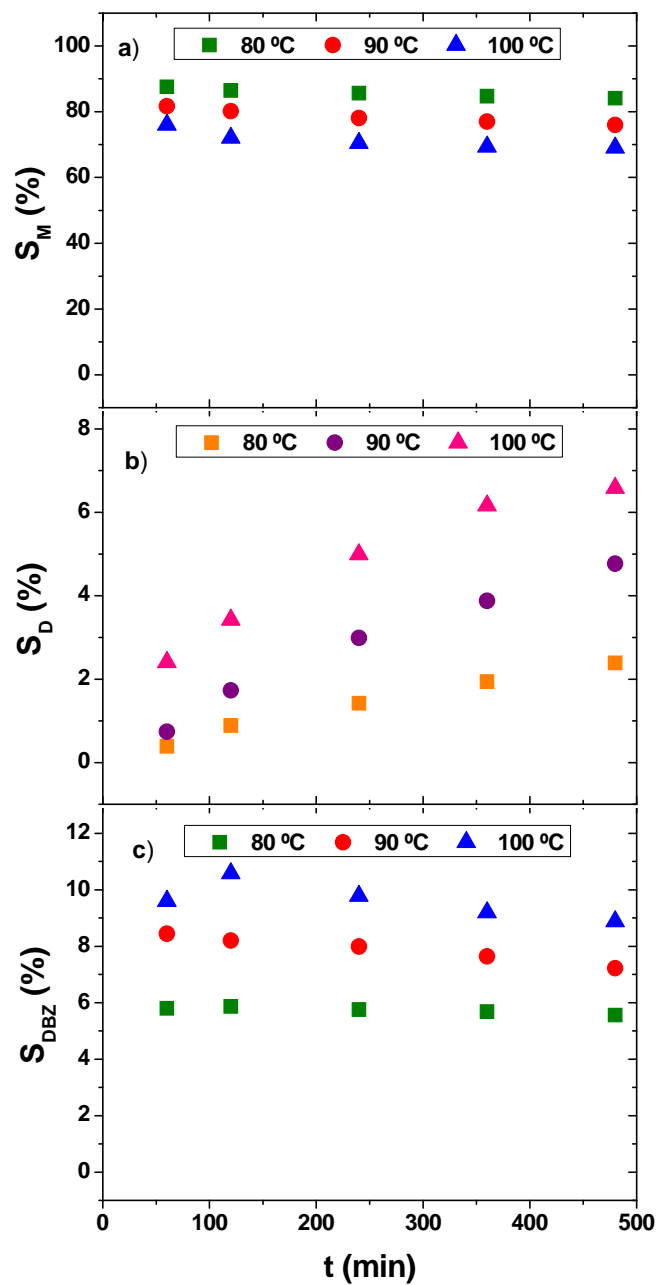


Figure 3.13. Influencia de la temperatura en a)  $S_M$ , b)  $S_D$  y c)  $S_{DBZ}$  (4,6 wt%, Bz:G=1:1)

### 3.7.2. Influencia de la concentración de catalizador

El estudio del efecto de la influencia de la concentración de catalizador sobre la conversión de reactivos y la distribución de productos se ha realizado empleando los diferentes experimentos recogidos en la Tabla 3.7, en donde la concentración de catalizador varía entre 3,45 y 14,4 wt% respecto a la masa total de reacción.

Los resultados derivados de este estudio se muestran en la Figuras 3.14-3.16. En la Figura 3.14 se puede observar el efecto de la variación de la concentración de catalizador sobre la conversión de reactivos. En ella se aprecia cómo la conversión de glicerina aumenta al hacerlo la concentración de catalizador. De esta manera, la conversión de glicerina se incrementa de 0,55 a 0,75 a 3,45 y 9,2 wt% respectivamente, a tiempo final de reacción (480 min). En el caso de la conversión de Bz se puede observar la misma tendencia, variando en este caso de 0,7 a 0,9 a 3,45 y 9,2 wt% respectivamente.

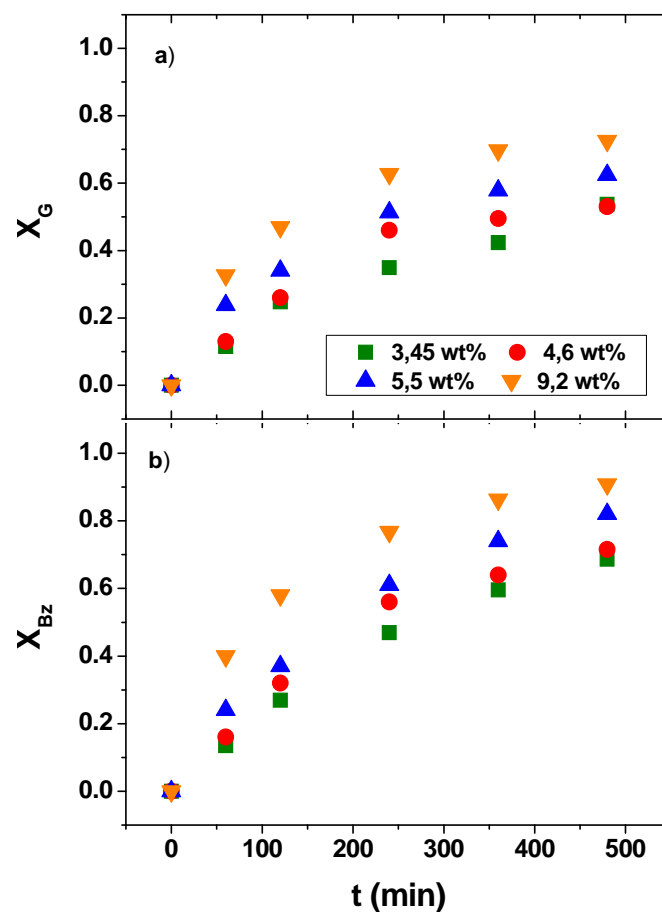


Figura 3.14. Influencia de la concentración de catalizador en a) conversión de glicerina y b) conversión de alcohol bencílico ( $T=90\text{ }^{\circ}\text{C}$ , Bz:G=1:1)

La evolución de los monoéteres, los diéteres y el dibenciléter se muestra en la Figura 3.15a, b y c respectivamente. En la Figura 3.15a se puede observar una disminución en la selectividad a M cuando aumenta la concentración de catalizador porque, como se ha dicho antes, se trata de un producto intermedio. Consecuentemente, la selectividad del producto final (D) aumenta al hacerlo la concentración de catalizador. Por ejemplo, en el caso de concentración de catalizador 3,45 wt% referida a la masa total de reacción, se alcanza un valor de selectividad a D de 3,7 %, mientras que en el caso de 9,2 wt% se obtiene un 6,2 %.

La Figura 3.15c muestra la evolución de la selectividad a DBZ a diferentes concentraciones de catalizador. En ella se observa que la tendencia es contraria a la obtenida al aumentar la temperatura; es decir, la selectividad a DBZ disminuye al aumentar la concentración de catalizador. Además, en todos los casos a la temperatura mostrada (90 °C), la selectividad disminuye con el tiempo acentuando el comportamiento de compuesto intermedio.

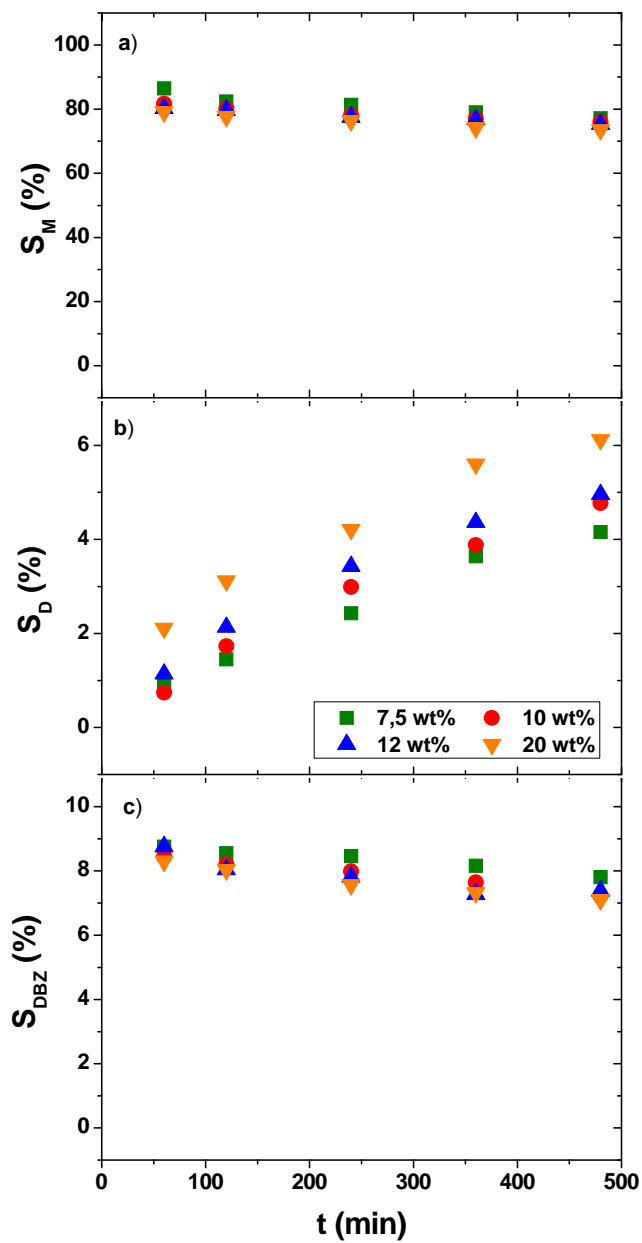


Figura 3.15. Influencia de la concentración de catalizador en a)  $S_M$ , b)  $S_D$  y c)  $S_{DBZ}$  ( $T=90$  °C, Bz:G=1:1)

### 3.8. Estudio cinético

Los modelos cinéticos propuestos en este trabajo se han desarrollado de acuerdo al esquema de reacción de la Figura 3.1 y trabajos previos basados en reacciones similares (Pico et al., 2011; Pico et al., 2012; Liu et al., 2013; Pico et al., 2013b).

En este caso, la actividad del catalizador heterogéneo (concentración de  $H^+$ ) durante la reacción se ha considerado como una constante implícita en la velocidad de reacción, al igual que se planteó en el estudio de la esterificación de glicerina con tert-butanol. El efecto de la temperatura de reacción se ha incluido en la constante cinética ( $k_i$ ), que presenta una dependencia con la temperatura según la ecuación de Arrhenius.

Los valores experimentales empleados en este estudio cinético son todos los reflejados en las Tablas 3.5 y 3.7.

Se han establecido en este trabajo dos modelos cinéticos: un modelo potencial y un modelo Eley-Rideal. Ambos se describen a continuación y están expresados en términos de concentración en vez de actividades, ya que se ha supuesto una mezcla ideal. Todas las reacciones se han considerado irreversibles ya que se realiza una extracción continua de agua mediante un sistema de vacío (esquema 3.8 del Procedimiento Experimental). Además, los monoéteres y diéteres se han agrupado como dos únicas especies M y D.

### 3.8.1. Modelo Potencial (PL)

Este modelo potencial considera el esquema y las velocidades de reacción mostradas en la Tabla 3.8. Éstas son proporcionales a un término  $W$  que representa la relación entre la masa de catalizador y la masa total de reacción. Las velocidades de producción y desaparición para cada compuesto (Tabla 3.9.) se han calculado en un reactor discontinuo en función de las velocidades de reacción mostradas en la Tabla 3.8.

Tabla 3.8. Modelo cinético potencial para la eterificación de glicerina con alcohol bencílico sobre A15

Reacción	Ecuación Estequiométrica	Velocidad de Reacción	Ecuación
1	$G + Bz \xrightarrow{k_1} M + H_2O$	$r_1 = k_1 \cdot W^{n_1} \cdot C_G \cdot C_{Bz}$	3.5
2	$M + Bz \xrightarrow{k_2} D + H_2O$	$r_2 = k_2 \cdot W^{n_2} \cdot C_M \cdot C_{Bz}$	3.6
3	$D + Bz \xrightarrow{k_3} T + H_2O$	$r_3 = k_3 \cdot W^{n_3} \cdot C_D \cdot C_{Bz}$	3.7
4	$2Bz \xrightarrow{k_4} DBZ + H_2O$	$r_4 = k_4 \cdot W^{n_4} \cdot C_{Bz}^2$	3.8
5	$DBZ + 2G \xrightarrow{k_5} 2M + H_2O$	$r_5 = k_5 \cdot W^{n_5} \cdot C_{DBZ} \cdot C_G^2$	3.9



Tabla 3.9. Velocidades de producción (Modelo potencial)

Compuesto	Velocidad	Ecuación
G	$R_G = \frac{dC_G}{dt} = -r_1 - 2r_5$	3.10
Bz	$R_{Bz} = \frac{dC_{Bz}}{dt} = -r_1 - r_2 - r_3 - 2r_4$	3.11.
M	$R_M = \frac{dC_M}{dt} = r_1 - r_2 + 2r_5$	3.12.
D	$R_D = \frac{dC_D}{dt} = r_2 - r_3$	3.13.
T	$R_T = \frac{dC_T}{dt} = r_3$	3.14.
DBZ	$R_{DBZ} = \frac{dC_{DBZ}}{dt} = r_4 - r_5$	3.15.
H <sub>2</sub> O	$R_{H_2O} = \frac{dC_{H_2O}}{dt} = r_1 + r_2 + r_3 + r_4 + r_5$	3.16.

De esta manera, los parámetros cinéticos de la eterificación de glicerina descrita con las ecuaciones de las Tablas 3.8 y 3.9 se han calculado por ajuste de los datos experimentales antes comentados (composición de Bz, M, D y DBZ a lo largo del tiempo). Este ajuste se ha llevado a cabo mediante el acoplamiento de una regresión no lineal (algoritmo de Marquadt) con el método de integración de Runge-Kutta. Los valores obtenidos para los

órdenes de reacción de W son muy próximos a la unidad; así, estos órdenes  $n_i$  se han fijado con valor 1 y los parámetros cinéticos obtenidos después del ajuste de los datos experimentales se muestran en la Tabla 3.10 con sus respectivas desviaciones estándar.

Tabla 3.10. Parámetros cinéticos de la eterificación de G con Bz empleando el modelo cinético potencial

Parámetro	Valor	STD
$E_{A1}$ (kJ/mol)	110,90	1,31
$E_{A2}$ (kJ/mol)	130,63	13,74
$E_{A4}$ (kJ/mol)	159,21	8,12
$E_{A5}$ (kJ/mol)	185,93	22,60
$k_{01}$ ( $\text{kg}^2/\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{mol} \cdot \text{min}$ )	1,33E+11	5,78E+5
$k_{02}$ ( $\text{kg}^2/\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{mol} \cdot \text{min}$ )	1,08E+13	4,81E+7
$k_{04}$ ( $\text{kg}^2/\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{mol} \cdot \text{min}$ )	1,19E+17	3,11E+8
$k_{05}$ ( $\text{kg}^3/\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{mol}^2 \cdot \text{min}$ )	8.06E+18	5.88E+9

Se muestran a continuación las ecuaciones cinéticas obtenidas para las reacciones 1, 2, 4 y 5 (ecuaciones 3.5, 3.6, 3.8 y 3.9). Estas expresiones

sugieren que la reacción más rápida es la formación de M, que es el producto mayoritario, al igual que ocurría en la eterificación de glicerina con TB.

$$r_1 = \exp\left(25,61 - \frac{13345,36}{T}\right) \cdot W \cdot C_G \cdot C_{Bz} \quad \text{ec. (3.17)}$$

$$r_2 = \exp\left(30,01 - \frac{15719,61}{T}\right) \cdot W \cdot C_M \cdot C_{Bz} \quad \text{ec. (3.18)}$$

$$r_4 = \exp\left(39,31 - \frac{19158,85}{T}\right) \cdot W \cdot C_{Bz}^2 \quad \text{ec. (3.19)}$$

$$r_5 = \exp\left(43,53 - \frac{22374,25}{T}\right) \cdot W \cdot C_{DBZ} \cdot C_G^2 \quad \text{ec. (3.20)}$$

Sustituyendo las ecuaciones 3.17 a 3.20 en las expresión de las velocidades de producción mostradas en las Tablas 3.8 y 3.9 se han calculado los valores de G, Bz, M, D y DBZ. Estos valores predichos se muestran en las Figuras 3.19-3.33.

Como se puede observar, los valores estimados ajustan adecuadamente los resultados experimentales, tal y como reflejan los valores residuales obtenidos mostrados en la Tabla 3.11. El valor obtenido del sumatorio de los residuos al cuadrado para este modelo es de 13,1.

Tabla 3.11. Valores residuales obtenidos con el modelo cinético potencial

Variable medida	Variación (%)
Bz	98,5
M	97,8
D	96,0
DBZ	91,4
Total	94,9

### 3.8.2. Modelo Eley-Rideal (ER)

En este modelo de adsorción no competitiva, una molécula adsorbida en el catalizador reacciona con una molécula de la masa de reacción. Se ha supuesto que la glicerina se adsorbe en el catalizador y que el alcohol bencílico reacciona desde la fase líquida ya que sólo se ha tenido en cuenta el componente que se adsorbe con mayor fuerza (Pereira, Pinho, Silva, & Rodrigues, 2008). Las moléculas polares se adsorben preferentemente sobre los catalizadores sulfónicos; de esta manera, la acidez y la accesibilidad, además de la reactividad de la resina, están enormemente influidas por la polaridad del medio de reacción. (Marques da Silva et al., 1995).

Además, se ha llevado a cabo un estudio de la posible adsorción de los reactivos sobre la superficie del catalizador mediante la técnica de

espectroscopía de absorción en el IR. En la Figura 3.16 se muestran los espectros correspondientes a los compuestos puros G y Bz. Por otro lado, en la Figura 3.17 se muestra el espectro obtenido al analizar el catalizador A15 antes y después de la reacción. En ellos se pueden observar una serie de bandas características.

Para poder ver con mayor facilidad si hay algún compuesto adsorbido se lleva a cabo la sustracción del espectro de A15; el resultado se muestra en la Figura 3.18, en donde se compara con los espectros de G y Bz. En dicha Figura se puede observar que lo que se ha adsorbido fundamentalmente sobre la superficie del catalizador es G, ya que las bandas más intensas que se obtienen tras la resta corresponden a dicho compuesto.

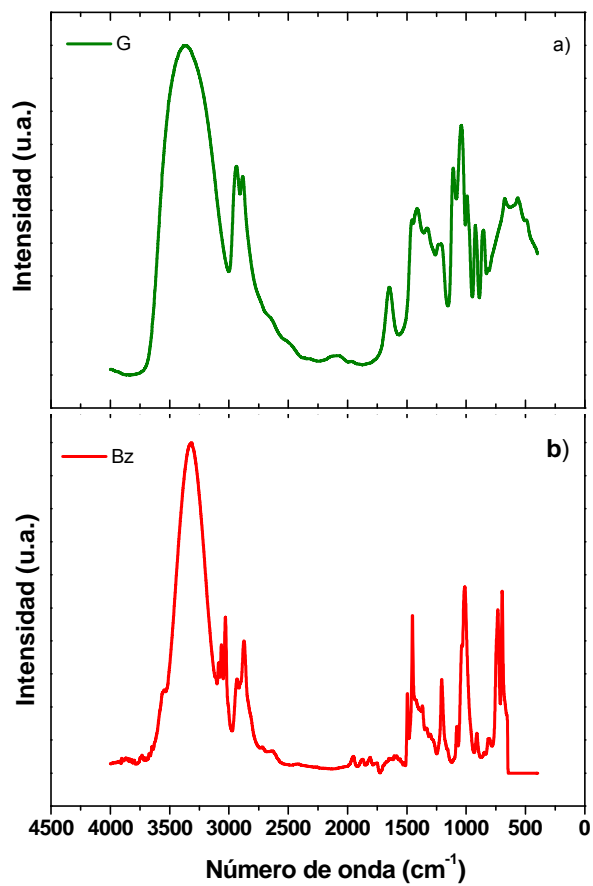


Figura 3.16. Espectros de IR de compuestos puros a) Glicerina y b) Alcohol bencílico

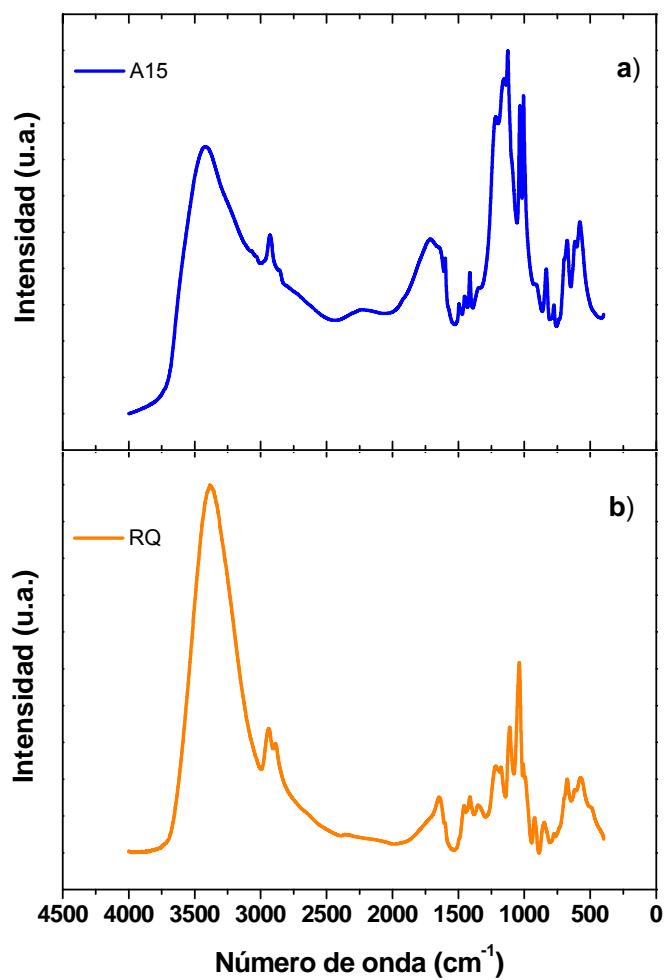


Figura 3.17. Espectro IR de la resina Amberlyst 15 tras la reacción

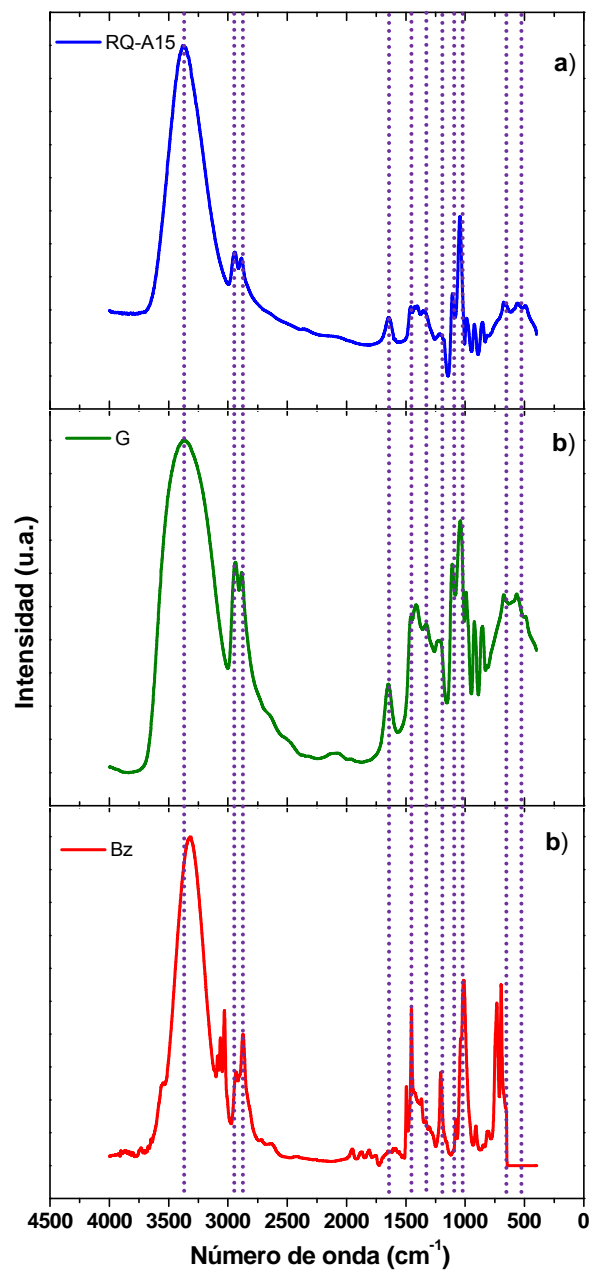
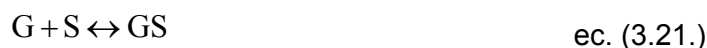


Figura 3.18. Espectro IR de a) RQ-A15, b) Glicerina y c) Alcohol bencílico.



A la vista de estos resultados se va a considerar, como ya se ha comentado, que sólo tiene lugar la adsorción de la glicerina sobre la superficie del catalizador.

Para desarrollar este modelo se asume que todos los sitios activos (S) son iguales y que cada componente ocupa un único sitio cuando se adsorbe.



Si se supone que la reacción en la superficie es la etapa limitante, las velocidades de reacción en las que interviene la glicerina se expresan como se indica en las ecuaciones 3.22 y 3.23.

$$r_1 = k_1 \cdot C_{BZ} \cdot C_{GS} \cdot \Theta_s \quad \text{ec. (3.22)}$$

$$r_5 = k_5 \cdot C_{DBZ} \cdot C_{GS}^2 \cdot \Theta_s^2 \quad \text{ec. (3.23)}$$

$\Theta_i$  representa la concentración de la especie i sobre la superficie del catalizador ( $\sum \Theta_i = 1$ ) y se representa mediante la ecuación de la isoterma de Langmuir, como se muestra en la ecuación 3.24.

$$\Theta_i = \frac{K_i \cdot C_i}{1 + \sum K_i \cdot C_i} \quad \text{ec. (3.24)}$$

donde  $K_i$  es la constante de equilibrio y  $C_i$  la concentración de la especie i.

La constante del equilibrio de adsorción se define según la ecuación de Van't Hoff mostrada en la ecuación 3.25.

$$K_i = k_{0i} \cdot \exp \left[ -\frac{\Delta H_i}{R \cdot T} \right] \quad \text{ec. (3.25)}$$

Como se ha dicho anteriormente, sólo se considera la adsorción de la glicerina por lo que la ecuación 3.24 se puede expresar como se indica a continuación (ecuación 3.26):

$$\theta_G = \frac{K_G \cdot C_G}{1 + K_G \cdot C_G} \quad \text{ec. (3.26)}$$

Por tanto, si se sustituye la ecuación 3.26 en las ecuaciones 3.22 y 3.23, se obtienen las nuevas ecuaciones 3.27 y 3.28. El esquema y las velocidades de reacción correspondientes se muestran en la Tabla 3.12. Las velocidades de producción para cada compuesto (Tabla 3.9.) se han calculado en un reactor discontinuo en función de las velocidades de reacción mostradas en la Tabla 3.12.

Tabla 3.12. Modelo cinético ER para la eterificación de glicerina con alcohol bencílico sobre A15

Reacción	Ecuación Estequiométrica	Velocidad de Reacción	Ecuación
1	$G + Bz \xrightarrow{k_1} M + H_2O$	$r_1 = \frac{k_1 \cdot W^{n_1} \cdot C_{Bz} \cdot K_G \cdot C_G}{1 + K_G \cdot C_G}$	3.27
2	$M + Bz \xrightarrow{k_2} D + H_2O$	$r_2 = k_2 \cdot W^{n_2} \cdot C_M \cdot C_{Bz}$	3.6
3	$D + Bz \xrightarrow{k_3} T + H_2O$	$r_3 = k_3 \cdot W^{n_3} \cdot C_D \cdot C_{Bz}$	3.7
4	$2Bz \xrightarrow{k_4} DBZ + H_2O$	$r_4 = k_4 \cdot W^{n_4} \cdot C_{Bz}^2$	3.8
5	$DBZ + 2G \xrightarrow{k_5} 2M + H_2O$	$r_5 = \frac{k_5 \cdot W^{n_5} \cdot C_{DBZ} \cdot K_G^2 \cdot C_G^2}{(1 + K_G \cdot C_G)^2}$	3.28

De esta manera, los parámetros cinéticos de la eterificación de glicerina de acuerdo con las Tablas 3.12 y 3.9 se han calculado por ajuste de los datos experimentales antes comentados (composición de Bz, M, D y DBZ a lo largo del tiempo). Este ajuste se ha llevado a cabo mediante el acoplamiento de una regresión no lineal (algoritmo de Marquadt) con el método de integración de Runge-Kutta. Los valores obtenidos para los órdenes de reacción de la concentración de catalizador son muy próximos a la unidad al igual que en el caso del modelo potencial; de esta manera estos órdenes se han fijado en 1 y los parámetros cinéticos obtenidos después del ajuste de los datos experimentales se muestran en la Tabla 3.13 con sus respectivas desviaciones estándar.

Tabla 3.13. Parámetros cinéticos de la eterificación de G con Bz empleando el modelo cinético Eley-Rideal

Parámetro	Valor	STD
$E_{A1}$ (kJ/mol)	96,18	1,28
$E_{A2}$ (kJ/mol)	130,85	10,49
$E_{A4}$ (kJ/mol)	159,68	9,58
$E_{A5}$ (kJ/mol)	197,63	10,28
$k_{01}$ (kg <sup>2</sup> /gcat·mol·min)	1,33E+11	5,63E+3
$k_{02}$ (kg <sup>2</sup> /gcat·mol·min)	1,08E+13	3,68E+4
$k_{04}$ (kg <sup>2</sup> /gcat·mol·min)	1,19E+17	3,67E+8
$k_{05}$ (kg <sup>3</sup> /gcat·mol <sup>2</sup> ·min)	8,06E+18	5,87E+9
$\Delta H_G$ (kJ/mol)	3,25	9E-1
$k_{0G}$ (kg/mol)	2,3E-02	8,23E-04

Se muestran a continuación las ecuaciones cinéticas obtenidas para las reacciones 1, 2, 4 y 5 (ecuaciones 3.27, 3.6, 3.8 y 3.28). Estas expresiones sugieren que la reacción más rápida es la formación de M, que es el producto mayoritario, al igual que ocurría en el modelo PL.

$$r_1 = \frac{\exp\left(25,61 - \frac{11573,82}{T}\right) \cdot W \cdot C_{BZ} \cdot \exp\left(-3,51 - \frac{391,10}{T}\right) \cdot C_G}{1 + \exp\left(-3,51 - \frac{391,10}{T}\right) \cdot C_G} \quad \text{ec. (3.29)}$$

$$r_2 = \exp\left(30,01 - \frac{15746,69}{T}\right) \cdot W \cdot C_M \cdot C_{BZ} \quad \text{ec. (3.30)}$$

$$r_4 = \exp\left(39,31 - \frac{19215,46}{T}\right) \cdot W \cdot C_{BZ}^2 \quad \text{ec. (3.31)}$$

$$r_5 = \frac{\exp\left(43,53 - \frac{23782,53}{T}\right) \cdot W \cdot C_{DBZ} \cdot \exp\left(-3,51 - \frac{391,10}{T}\right)^2 \cdot C_G^2}{\left[1 + \exp\left(-3,51 - \frac{391,10}{T}\right) \cdot C_G\right]^2} \quad \text{ec. (3.32)}$$

A partir de las ecuaciones 3.29 a 3.32 se han calculado los valores estimados de G, Bz, M, D y DBZ y su relación con las velocidades de producción recogidas en las Tablas 3.12 y 3.9. correspondientes al esquema de reacción propuesto. Estos valores predichos se muestran en las Figuras 3.19-3.33. que se comparan con los experimentales.

Como se puede observar, los valores estimados ajustan adecuadamente los resultados experimentales, tal y como reflejan los valores residuales obtenidos mostrados en la Tabla 3.14, y el ajuste es algo mejor que el modelo potencial. Además, el sumatorio de los residuos al cuadrado obtenido para este modelo es de 7,92, menor que en el caso del modelo potencial (13,1).

Tabla 3.14. Valores residuales obtenidos con el modelo cinético Eley-Rideal

Variable medida	Variación (%)
Bz	99,4
M	98,9
D	98,7
DBZ	96,2
Total	99,4

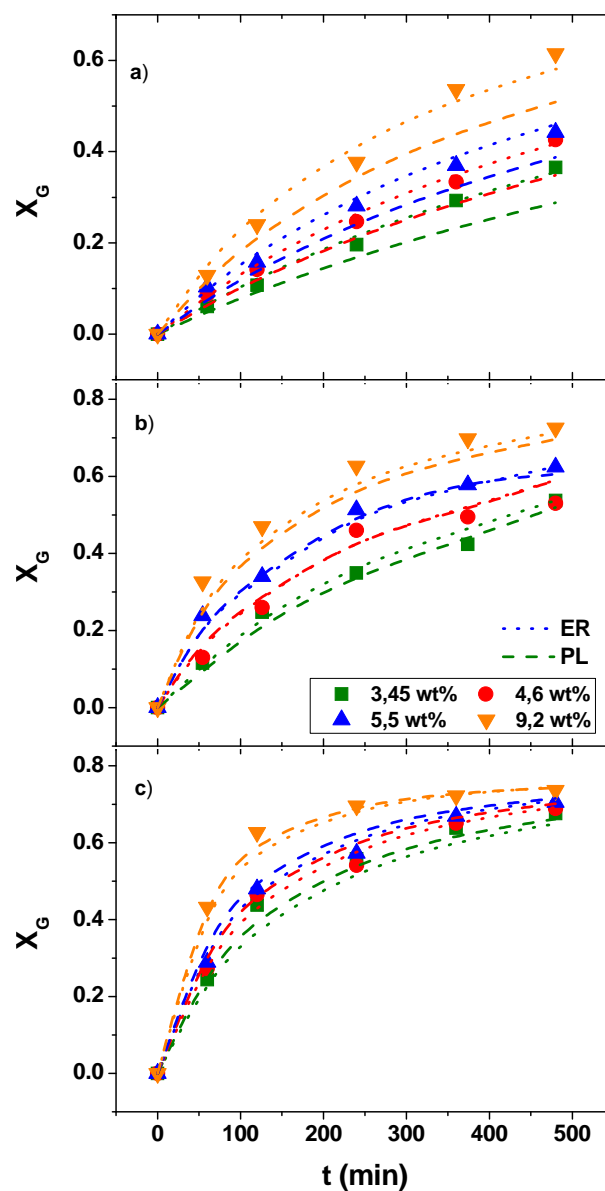


Figura 3.19. Evolución de la  $X_G$  a diferentes concentraciones de catalizador y diferentes temperaturas a)  $T=80\text{ }^{\circ}\text{C}$ , b)  $T=90\text{ }^{\circ}\text{C}$ , y c)  $T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Puntos: Valores experimentales, Línea puntos: Valores estimados con modelo ER, Línea rayas: Valores estimados con modelo PL (Bz:G=1:1)

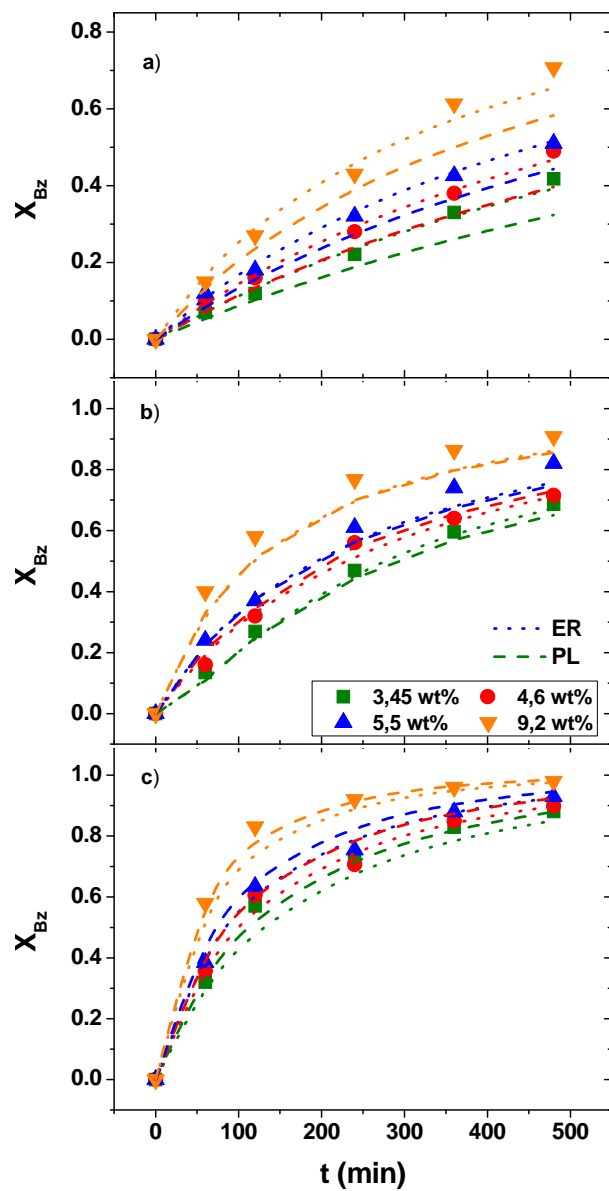


Figura 3.20. Evolución de la  $X_{Bz}$  a diferentes concentraciones de catalizador y diferentes temperaturas a)  $T=80\text{ }^{\circ}\text{C}$ , b)  $T=90\text{ }^{\circ}\text{C}$ , y c)  $T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Puntos: Valores experimentales, Línea puntos: Valores estimados con modelo ER, Línea rayas: Valores estimados con modelo PL (Bz:G=1:1)



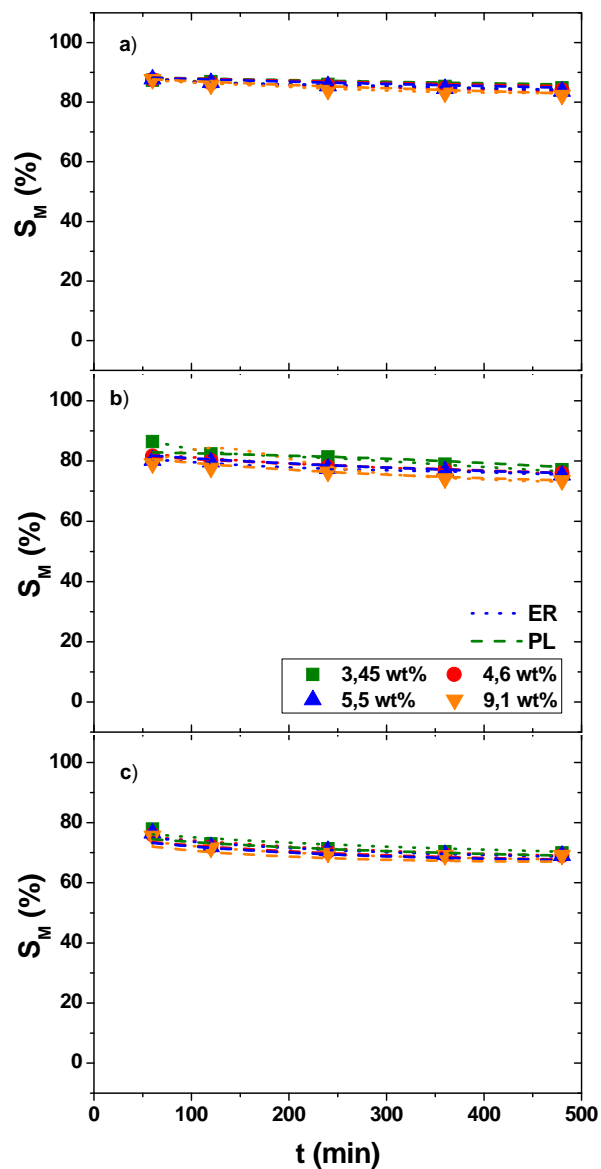


Figura 3.21. Evolución de la  $S_M$  a diferentes concentraciones de catalizador y diferentes temperaturas a)  $T=80\text{ }^{\circ}\text{C}$ , b)  $T=90\text{ }^{\circ}\text{C}$ , y c)  $T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Puntos: Valores experimentales, Línea puntos: Valores estimados con modelo ER, Línea rayas: Valores estimados con modelo PL (Bz:G=1:1)

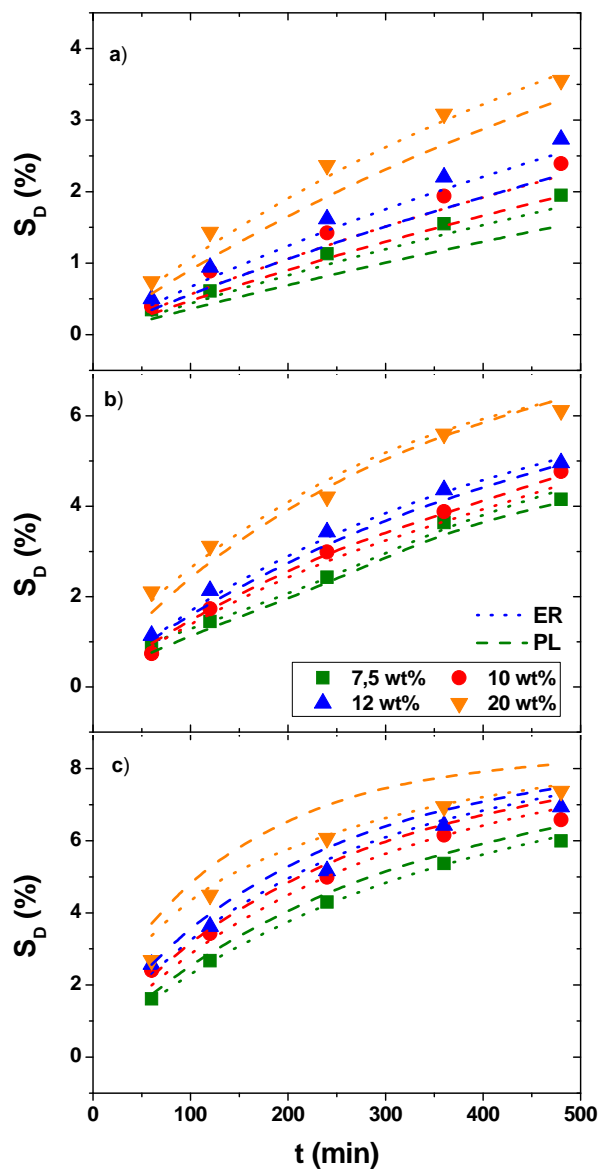


Figura 3.22. Evolución de la  $S_D$  a diferentes concentraciones de catalizador y diferentes temperaturas a)  $T=80$  °C, b)  $T=90$  °C, y c)  $T=100$  °C. Puntos: Valores experimentales, Línea puntos: Valores estimados con modelo ER, Línea rayas: Valores estimados con modelo PL (Bz:G=1:1)

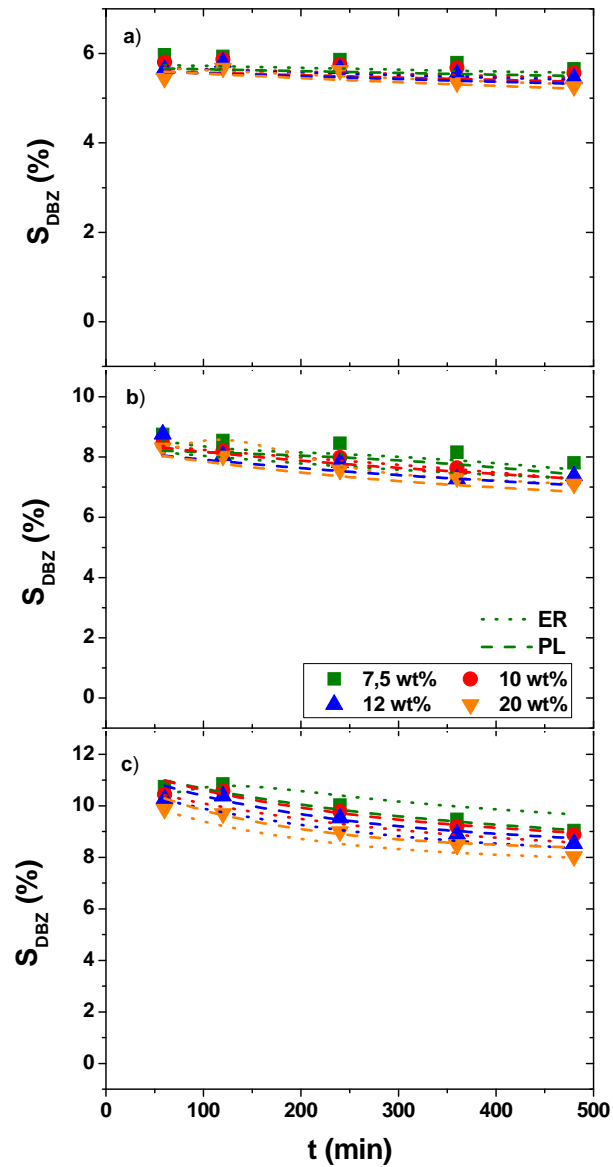


Figura 3.23. Evolución de la  $S_{DBZ}$  a diferentes concentraciones de catalizador y diferentes temperaturas a)  $T=80\text{ }^{\circ}\text{C}$ , b)  $T=90\text{ }^{\circ}\text{C}$ , y c)  $T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Puntos: Valores experimentales, Línea puntos: Valores estimados con modelo ER, Línea rayas: Valores estimados con modelo PL (Bz:G=1:1)

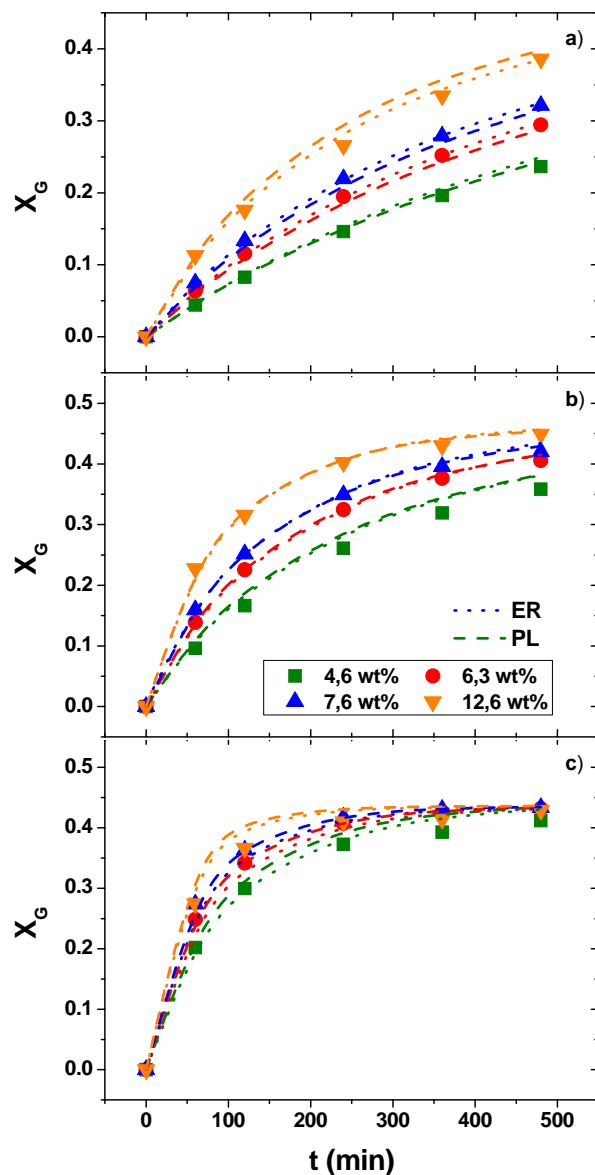


Figura 3.24. Evolución de la  $X_G$  a diferentes concentraciones de catalizador y diferentes temperaturas a)  $T=80$  °C, b)  $T=90$  °C, y c)  $T=100$  °C. Puntos: Valores experimentales, Línea puntos: Valores estimados con modelo ER, Línea rayas: Valores estimados con modelo PL (Bz:G=1:2)

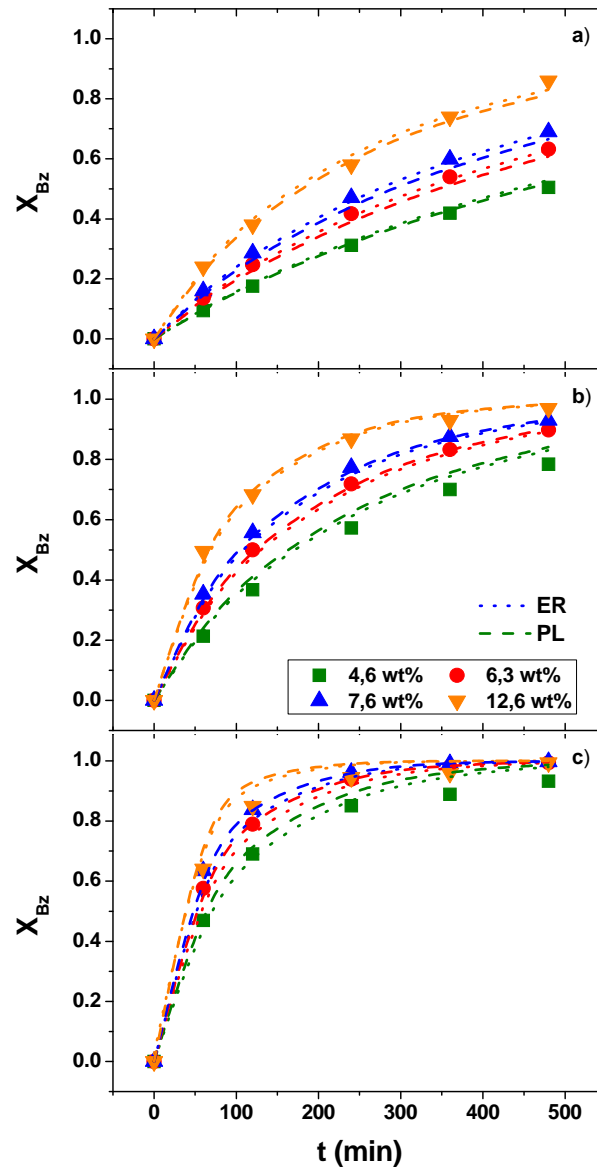


Figura 3.25. Evolución de la  $X_{Bz}$  a diferentes concentraciones de catalizador y diferentes temperaturas a)  $T=80$  °C, b)  $T=90$  °C, y c)  $T=100$  °C. Puntos: Valores experimentales, Línea puntos: Valores estimados con modelo ER, Línea rayas: Valores estimados con modelo PL ( $Bz:G=1:2$ )

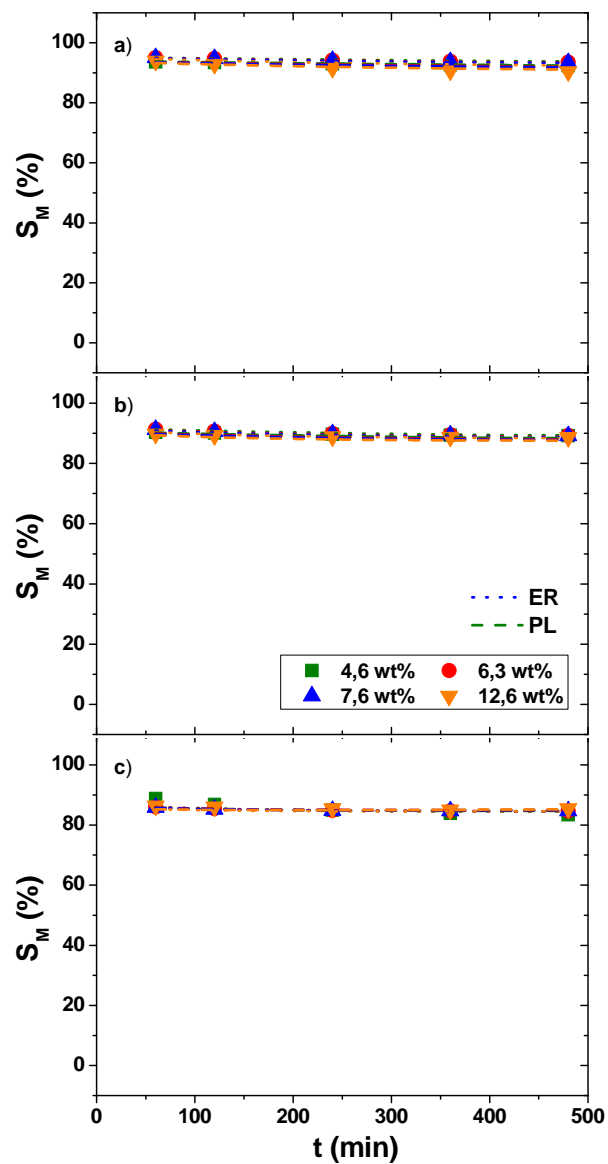


Figura 3.26. Evolución de la  $S_M$  a diferentes concentraciones de catalizador y diferentes temperaturas a)  $T=80\text{ }^{\circ}\text{C}$ , b)  $T=90\text{ }^{\circ}\text{C}$ , y c)  $T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Puntos: Valores experimentales, Línea puntos: Valores estimados con modelo ER, Línea rayas: Valores estimados con modelo PL ( $Bz:G=1:2$ )

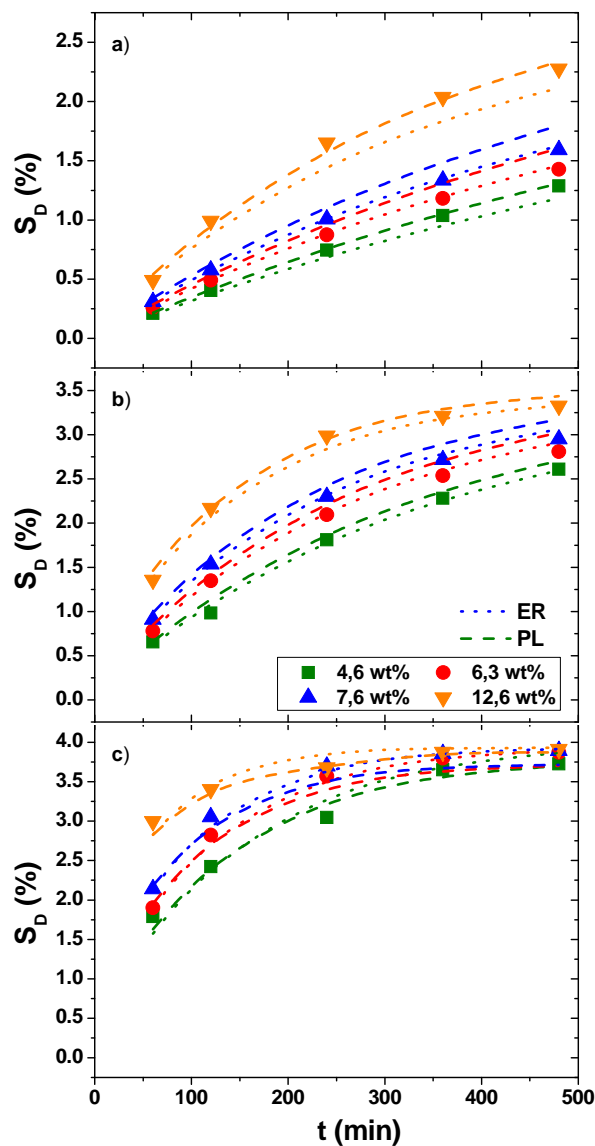


Figura 3.27. Evolución de la  $S_D$  a diferentes concentraciones de catalizador y diferentes temperaturas a)  $T=80\text{ }^{\circ}\text{C}$ , b)  $T=90\text{ }^{\circ}\text{C}$ , y c)  $T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Puntos: Valores experimentales, Línea puntos: Valores estimados con modelo ER, Línea rayas: Valores estimados con modelo PL (Bz:G=1:2)

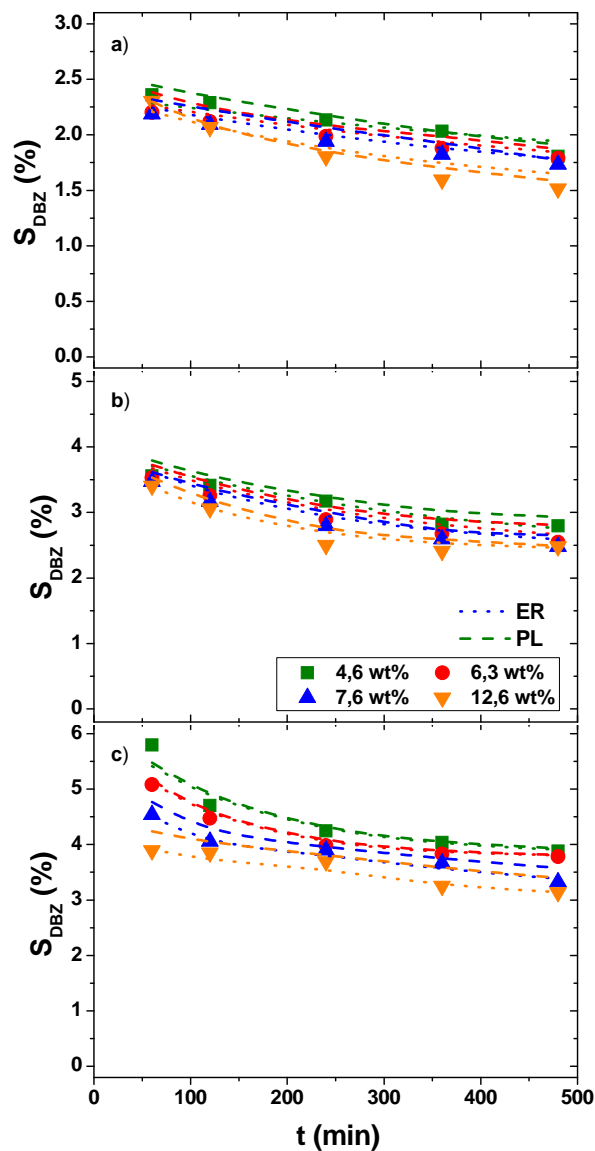


Figura 3.28. Evolución de la  $X_G$  a diferentes concentraciones de catalizador y diferentes temperaturas a)  $T=80$  °C, b)  $T=90$  °C, y c)  $T=100$  °C. Puntos: Valores experimentales, Línea puntos: Valores estimados con modelo ER, Línea rayas: Valores estimados con modelo PL (Bz:G=1:2)



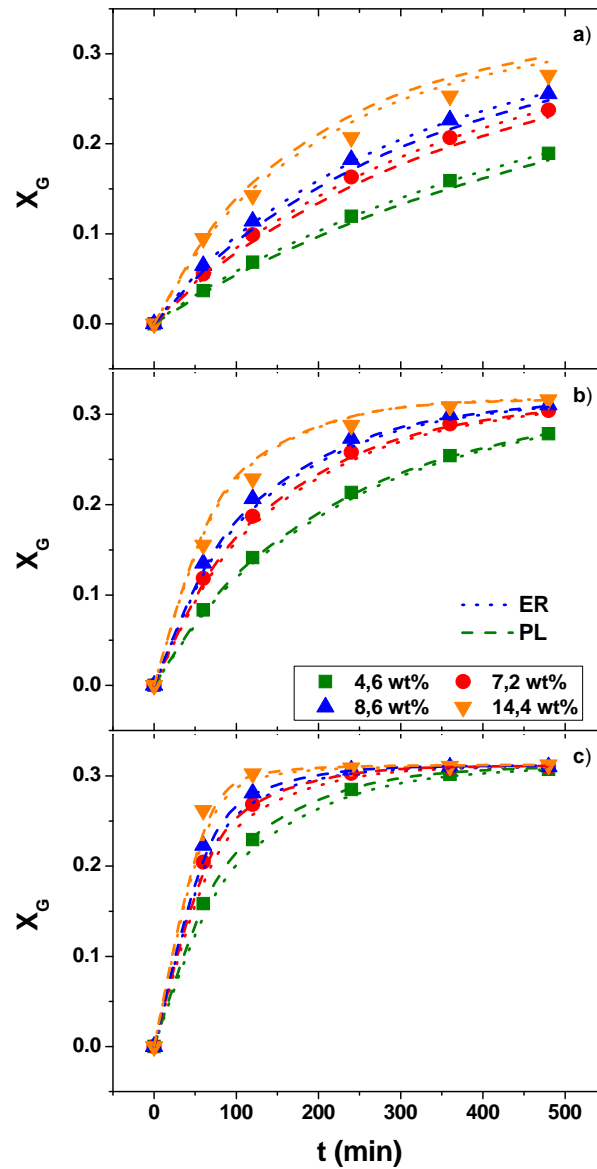


Figura 3.29. Evolución de la  $X_G$  a diferentes concentraciones de catalizador y diferentes temperaturas a)  $T=80\text{ }^{\circ}\text{C}$ , b)  $T=90\text{ }^{\circ}\text{C}$ , y c)  $T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Puntos: Valores experimentales, Línea puntos: Valores estimados con modelo ER, Línea rayas: Valores estimados con modelo PL (Bz:G=1:3)

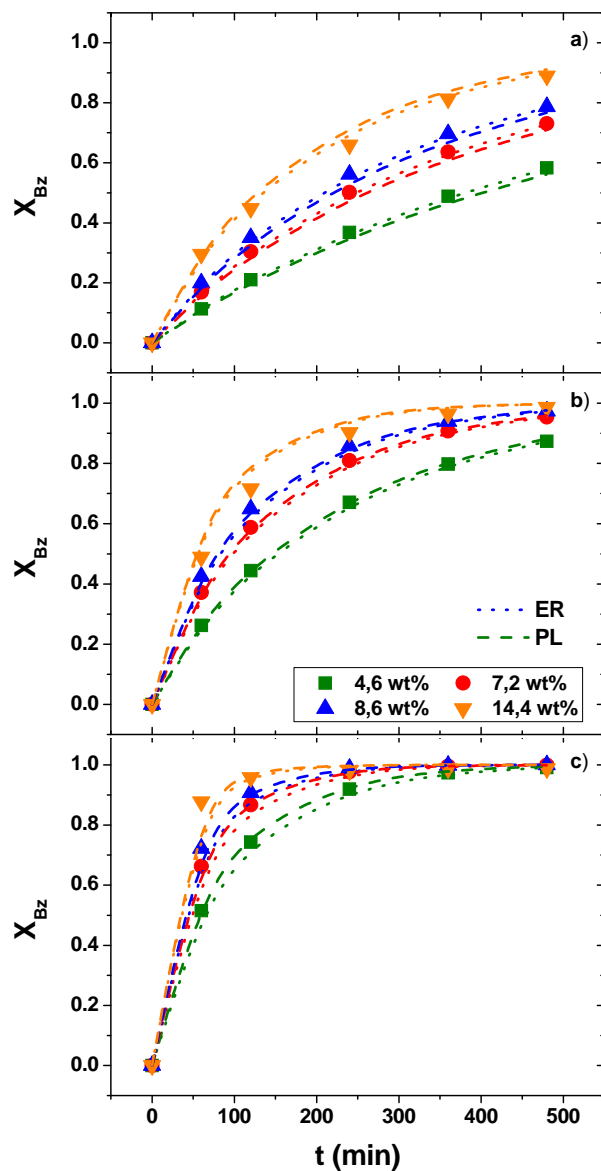


Figura 3.30. Evolución de la  $X_{Bz}$  a diferentes concentraciones de catalizador y diferentes temperaturas a)  $T=80\text{ }^{\circ}\text{C}$ , b)  $T=90\text{ }^{\circ}\text{C}$ , y c)  $T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Puntos: Valores experimentales, Línea puntos: Valores estimados con modelo ER, Línea rayas: Valores estimados con modelo PL ( $Bz:G=1:3$ )

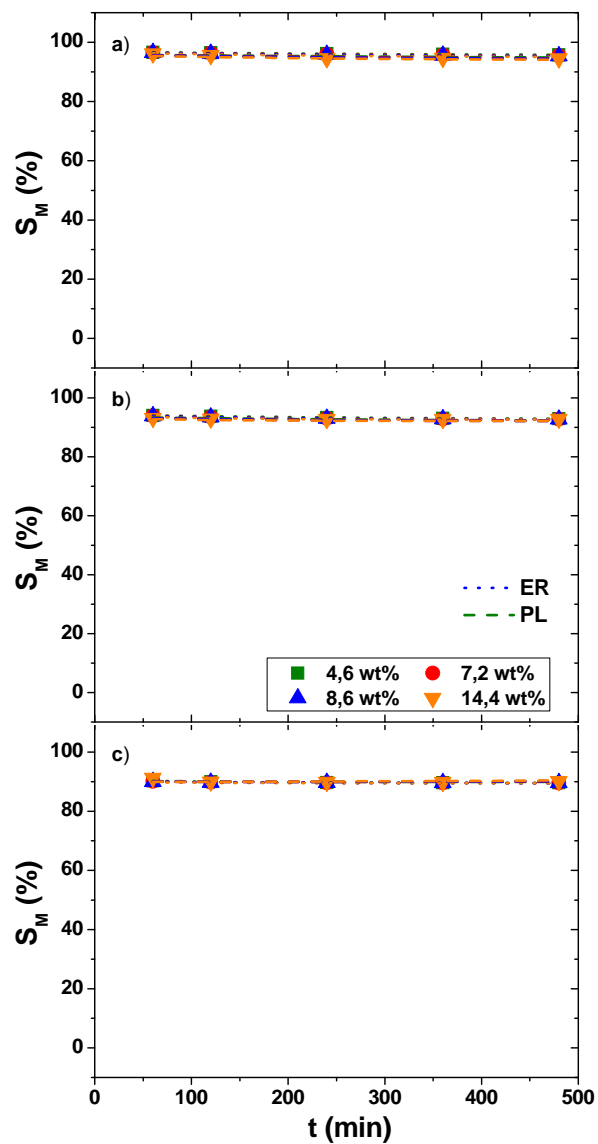


Figura 3.31. Evolución de la  $S_M$  a diferentes concentraciones de catalizador y diferentes temperaturas a)  $T=80$  °C, b)  $T=90$  °C, y c)  $T=100$  °C. Puntos: Valores experimentales, Línea puntos: Valores estimados con modelo ER, Línea rayas: Valores estimados con modelo PL (Bz:G=1:3)

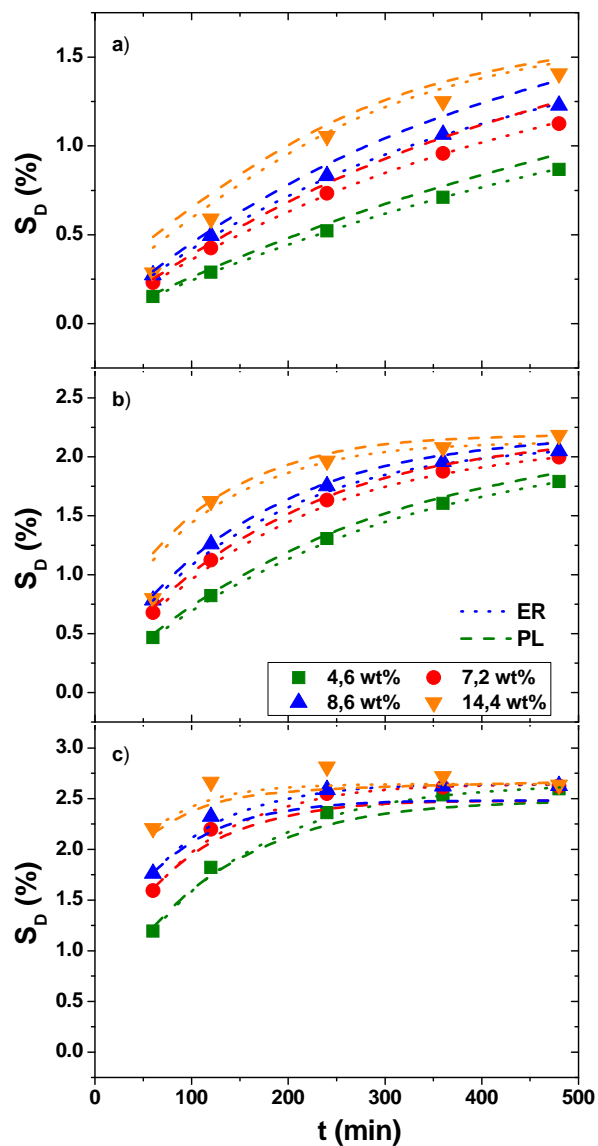


Figura 3.32. Evolución de la  $S_D$  a diferentes concentraciones de catalizador y diferentes temperaturas a)  $T=80$  °C, b)  $T=90$  °C, y c)  $T=100$  °C. Puntos: Valores experimentales, Línea puntos: Valores estimados con modelo ER, Línea rayas: Valores estimados con modelo PL (Bz:G=1:3)

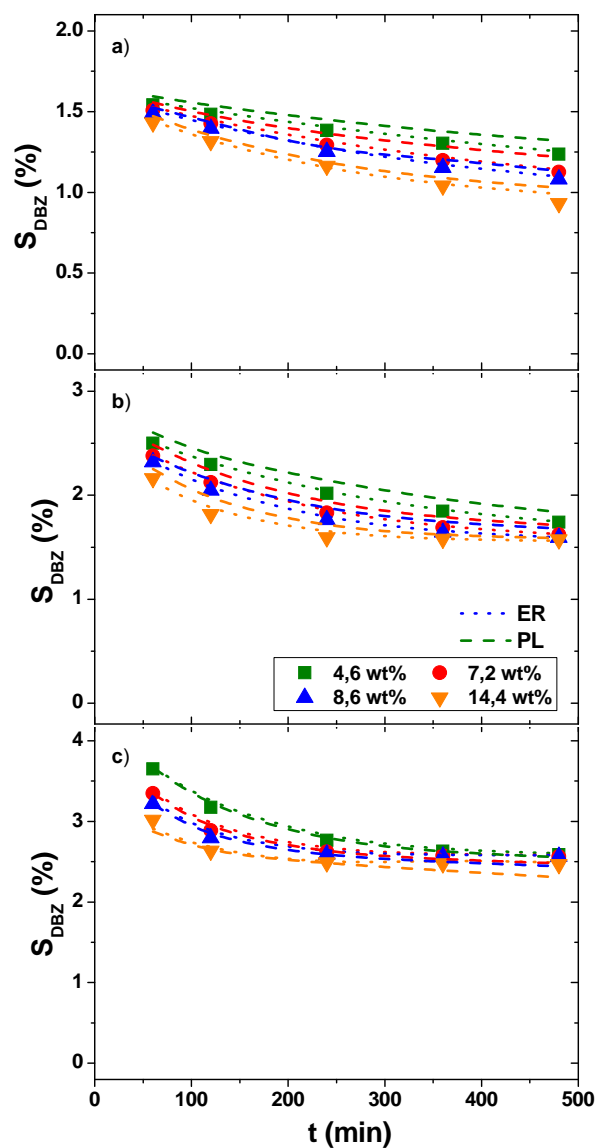


Figura 3.33. Evolución de la  $S_{DBZ}$  a diferentes concentraciones de catalizador y diferentes temperaturas a)  $T=80$  °C, b)  $T=90$  °C, y c)  $T=100$  °C. Puntos: Valores experimentales, Línea puntos: Valores estimados con modelo ER, Línea rayas: Valores estimados con modelo PL (Bz:G=1:3)

A modo de resumen de la influencia de las variables sobre la reacción estudiada se muestran las Figuras 3.34 y 3.35. En la Figura 3.34a y b se puede observar que, al aumentar la cantidad de glicerina en la mezcla alimentada, la conversión de G disminuye al mismo tiempo que la de Bz aumenta. Además, se comprueba que cuando aumenta la temperatura a la que se lleva a cabo la reacción, la conversión de los reactivos es mayor.

En la Figura 3.35 se muestra la selectividad de los productos principales. En la Figura 3.35a se observa que al disminuir la relación molar Bz:G se favorece la formación de M, mientras que al aumentar la temperatura de reacción este producto intermedio disminuye ya que la formación de D (Figura 3.35b) aumenta al hacerlo esta variable. En esta Figura se comprueba que la selectividad de D es menor al aumentar la presencia de glicerina en la mezcla.

Por último, en la Figura 3.35c se muestra la influencia de la relación molar y la temperatura en la selectividad del subproducto DBZ. En ella se observa que, a medida que aumenta la temperatura se favorece la formación de DBZ, mientras que al aumentar la presencia de G en la mezcla la selectividad de DBZ disminuye, puesto que la formación de este compuesto depende exclusivamente del Bz.

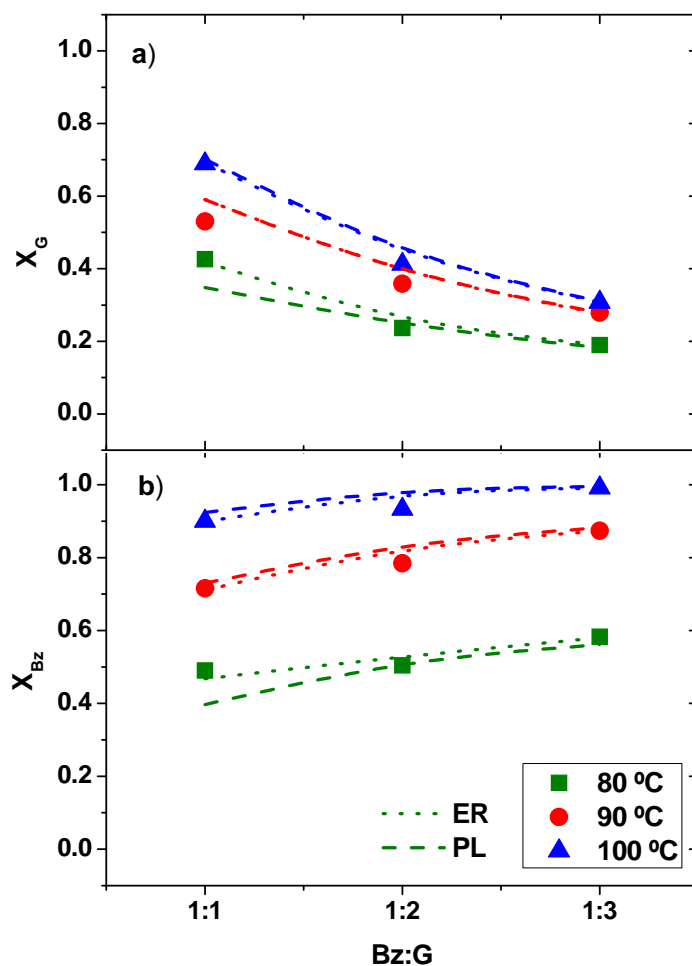


Figura 3.35. Evolución de a)  $X_G$  y b)  $X_{Bz}$  a diferentes temperaturas.  
Puntos: Valores experimentales, Línea puntos: Valores estimados con modelo ER, Línea rayas: Valores estimados con modelo PL (4,6 wt%)

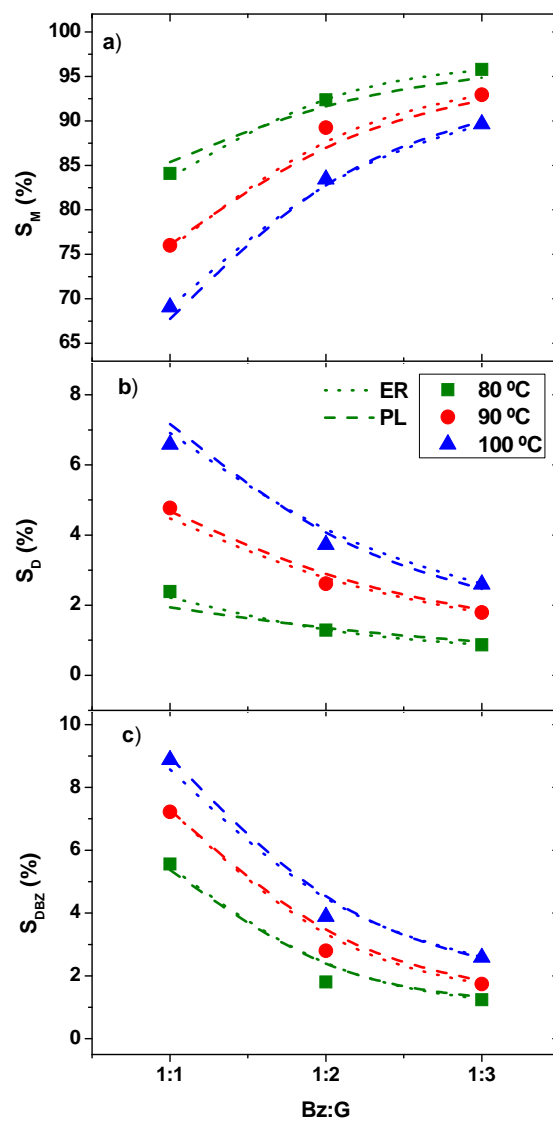


Figura 3.36. Evolución de a)  $S_M$ , b)  $S_D$  y c)  $S_{DBZ}$  a diferentes temperaturas. Puntos: Valores experimentales, Línea puntos: Valores estimados con modelo ER, Línea rayas: Valores estimados con modelo PL (4,6 wt%)



### 3.9. Influencia de la pureza de la glicerina en su eterificación

En esta parte del estudio se han realizado experimentos empleando glicerina no purificada obtenida a partir de un proceso de producción de biodiésel, empleando aceite de soja como materia prima y metóxido de potasio como catalizador.

Las características de la glicerina se muestran en la Tabla 3.15, en la que se puede observar que la cantidad de compuestos volátiles, así como de metales, es considerable.

Tabla 3.15. Caracterización de la glicerina no purificada

K (ppm)	Na (ppm)	H <sub>2</sub> O (ppm)	MeOH (ppm)	Otros (ésteres, mono-, di- y trigliceridos) (%)
23319,5	123	525,5	34600	2,8

Para llevar a cabo el estudio del empleo de la glicerina impurificada en la reacción de eterificación con alcohol bencílico se ha realizado una serie de reacciones con las condiciones experimentales mostradas en la Tabla 3.16, en donde se indica que se han probado diferentes concentraciones de catalizador referidas a la cantidad total de masa de reacción manteniendo constantes la temperatura y la relación molar de reactivos.

Tabla 3.16. Condiciones experimentales de las reacciones de eterificación de glicerina impurificada con Bz.

Catalizador	Bz:G	T (°C)	Catalizador (wt%)	t (min)
A15	1:1	90	4,6	0-480
A15	1:1	90	9,2	0-480
A15	1:1	90	13,8	0-480
A15	1:1	90	23	0-480

En la Figura 3.37 se muestran los resultados obtenidos en con las distintas condiciones experimentales y se comparan con aquellos alcanzados empleando glicerina pura. Como se puede observar, la conversión de glicerina disminuye drásticamente cuando se emplea glicerina impurificada; esto es debido a la desactivación que se produce en el catalizador por la presencia de iones hidroxilo y al intercambio de protones entre la resina y los cationes metálicos. El agua presente en el medio de reacción, así como la mayor parte del metanol, se eliminan antes de llevar a cabo la reacción gracias al sistema de destilación a vacío en el que se realiza la reacción.

Además, se puede observar que los resultados obtenidos para un peso de catalizador 4,6 wt% en glicerina pura equivalen a los alcanzados a 13,8 wt% con glicerina impurificada. De la misma manera, se puede

establecer una similitud entre los valores obtenidos a 9,2 wt% y 23 wt% con glicerina pura e impurificada respectivamente.

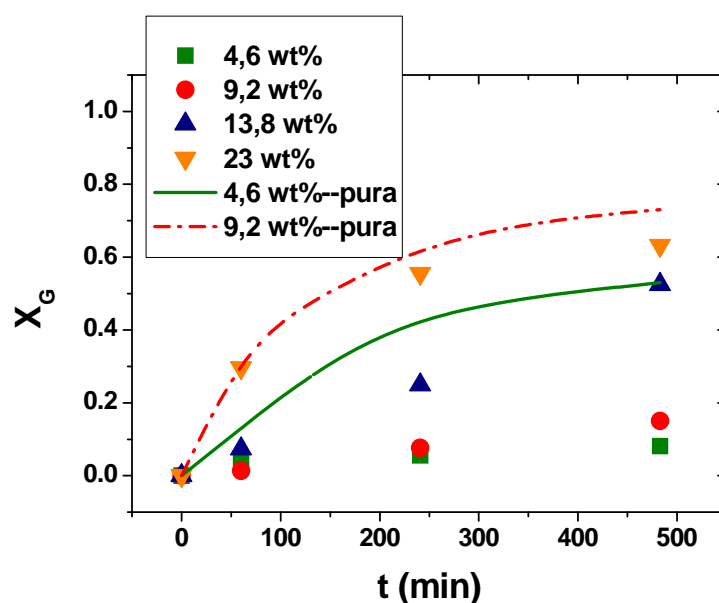


Figura 3.37. Conversión de glicerina obtenida con glicerina pura y glicerina impurificada a diferentes concentraciones de catalizador ( $T=90\text{ }^{\circ}\text{C}$ , Bz:G=1:1).

Por otro lado, en la Figura 3.38 se observa la distribución de productos obtenidos con glicerina pura e impurificada. En ella se puede comprobar que, efectivamente, esta distribución sigue la misma tendencia que la conversión de glicerina; es decir, 4,6 wt% de catalizador con glicerina pura proporciona unos resultados semejantes a 13,8 wt% con glicerina impurificada al igual que 9,2 wt% con glicerina pura es equivalente a 23 wt% con glicerina impurificada.

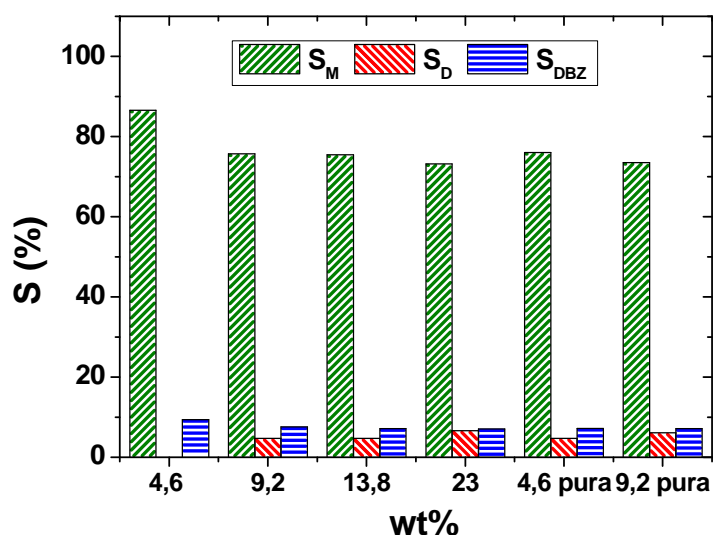


Figura 3.38. Distribución de productos obtenida con glicerina pura y glicerina impurificada a diferentes concentraciones de catalizador ( $T=90\text{ }^{\circ}\text{C}$ , Bz:G=1:1).

Con el objetivo de reducir esta influencia negativa se ha llevado a cabo una neutralización de los iones hidroxilo y de los cationes metálicos. Para ello, se ha añadido ácido sulfúrico y un exceso de resina de intercambio iónico A15 a la glicerina impurificada antes de llevar a cabo la reacción. Una vez realizada esta neutralización, se ha llevado cabo una reacción con las condiciones experimentales de temperatura y relación molar de reactivos recogidas en la Tabla 3.16, y una concentración de catalizador de 4,6 wt%.

Los resultados obtenidos tras esta neutralización se recogen en la Figura 3.39. Como se puede observar, los valores alcanzados son muy semejantes a aquellos obtenidos con glicerina pura.

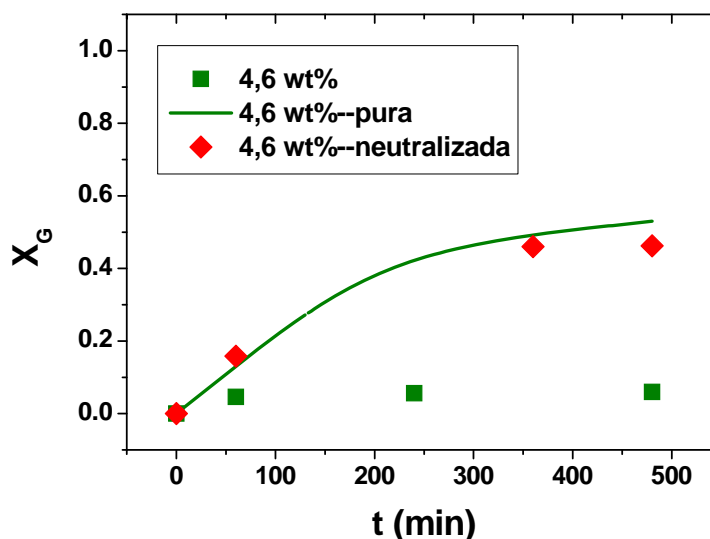


Figura 3.39. Conversión de glicerina obtenida con glicerina pura y glicerina neutralizada ( $T=90\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $Bz:G=1:1$ ).

En la Figura 3.40 se muestra una comparación de los resultados obtenidos con glicerina impurificada, neutralizada y pura. Como se puede observar, tras la neutralización los valores alcanzados son muy parecidos a los correspondientes a la glicerina pura tal y como ocurría en la representación de la conversión de glicerina.

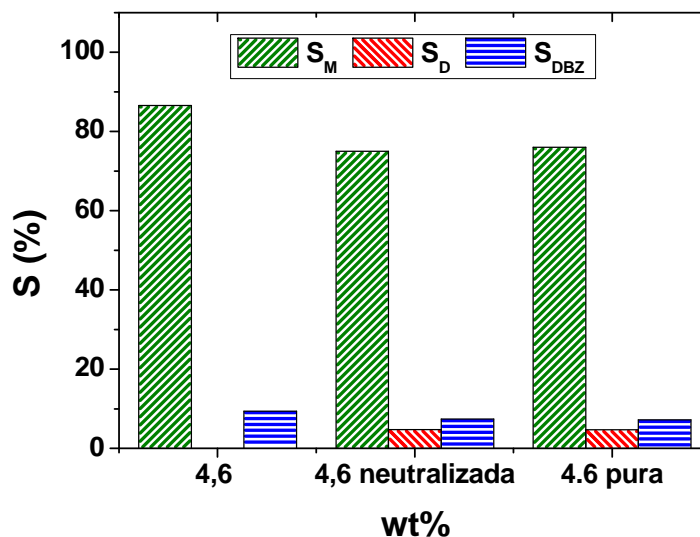


Figura 3.40. Distribución de productos obtenida con glicerina pura y glicerina impurificada a diferentes concentraciones de catalizador ( $T=90\text{ }^{\circ}\text{C}$ , Bz:G=1:1).

Por tanto, se puede concluir que para llevar a cabo reacciones de eterificación de glicerina impurificada con alcohol bencílico bajo las condiciones experimentales estudiadas, es suficiente con realizar una neutralización previa con ácido sulfúrico y emplear un exceso de resina de intercambio iónico antes de la reacción para eliminar los metales de la glicerina.

### 3.10. Conclusiones

En este capítulo se ha estudiado la eterificación de glicerina con alcohol bencílico a diferentes condiciones de operación y con distintos catalizadores. Las conclusiones más importantes derivadas del presente estudio se enumeran a continuación:

1. La eterificación de glicerina con alcohol bencílico da lugar a una serie de reacciones catalizadas por ácidos que constituyen el esquema de reacción obtenido en el trabajo. Las diferentes ecuaciones estequiométricas derivadas del esquema de reacción se muestran en la Tabla 3.14.

Tabla 3.14. Ecuaciones estequiométricas del sistema de reacción Bz-G derivadas del estudio del esquema de reacción

Reacción	Ecuación Estequiométrica
1	$G + Bz \xrightarrow{k_1} M + H_2O$
2	$M + Bz \xrightarrow{k_2} D + H_2O$
3	$D + Bz \xrightarrow{k_3} T + H_2O$
4	$2Bz \xrightarrow{k_4} DBZ + H_2O$
5	$DBZ + 2G \xrightarrow{k_5} 2M + H_2O$

2. El catalizador más adecuado para llevar a cabo esta reacción de eterificación de glicerina con alcohol bencílico es la resina de intercambio iónico Amberlyst 15, ya que presenta una actividad mayor que los otros catalizadores empleados dando lugar a la mayor conversión de glicerina y a la

mayor producción de éteres. Esto es debido a que tiene la acidez más elevada y las propiedades texturales más adecuadas para catalizar esta reacción.

3. La eliminación continua del agua generada en el proceso permite desplazar el equilibrio hacia la derecha, mejorando el rendimiento a productos y obteniendo un sistema de reacciones irreversibles.

4. Se ha establecido la relación molar Bz:G=1:1 como la óptima ya que la conversión de glicerina disminuye poco respecto a relaciones mayores, y la selectividad al producto no deseado DBZ es bastante baja.

5. Al evaluar la influencia de la temperatura sobre los reactivos y productos, se ha observado que al aumentar dicha variable las conversiones de reactivos aumentan al igual que la selectividad a diéter y a DBZ. Por el contrario, M disminuye ya que se comporta como un producto intermedio. DBZ disminuye con el tiempo a elevadas temperaturas debido a que se favorece la formación de M.

6. Al aumentar la concentración de catalizador, aumenta la conversión de reactivos al igual que la selectividad a D, mientras que disminuye la selectividad de M y DBZ.

7. Se han desarrollado dos modelos cinéticos que describen adecuadamente el comportamiento del sistema en los experimentos realizados variando la temperatura, la concentración de catalizador y la relación molar de reactivos. En ambos modelos la energía de activación menor corresponde a la formación de M, que es el producto mayoritario.



El mejor ajuste de los datos experimentales se obtiene con el modelo ER, que considera la adsorción de la glicerina sobre el catalizador (compuesto más polar y comprobado mediante análisis por espectroscopía de IR), tal y como se indica a través del sumatorio de residuos al cuadrado.

Las ecuaciones obtenidas en ambos casos se muestran a continuación:

- Modelo PL:

$$r_1 = \exp\left(25,61 - \frac{13345,36}{T}\right) \cdot W \cdot C_G \cdot C_{Bz} \quad \text{ec. (3.17)}$$

$$r_2 = \exp\left(30,01 - \frac{15719,61}{T}\right) \cdot W \cdot C_M \cdot C_{Bz} \quad \text{ec. (3.18)}$$

$$r_4 = \exp\left(39,31 - \frac{19158,85}{T}\right) \cdot W \cdot C_{Bz}^2 \quad \text{ec. (3.19)}$$

$$r_5 = \exp\left(43,53 - \frac{22374,25}{T}\right) \cdot W \cdot C_{DBZ} \cdot C_G^2 \quad \text{ec. (3.20)}$$

- Modelo ER:

$$r_1 = \frac{\exp\left(25,61 - \frac{11573,82}{T}\right) \cdot W \cdot C_{Bz} \cdot \exp\left(-3,51 - \frac{391,10}{T}\right) \cdot C_G}{1 + \exp\left(-3,51 - \frac{391,10}{T}\right) \cdot C_G} \quad \text{ec. (3.29)}$$

$$r_2 = \exp\left(30,01 - \frac{15746,69}{T}\right) \cdot W \cdot C_M \cdot C_{Bz} \quad \text{ec. (3.30)}$$

$$r_4 = \exp\left(39,31 - \frac{19215,46}{T}\right) \cdot W \cdot C_{Bz}^2 \quad \text{ec. (3.31)}$$

$$r_5 = \frac{\exp\left(43,53 - \frac{23782,53}{T}\right) \cdot W \cdot C_{DBZ} \cdot \exp\left(-3,51 - \frac{391,10}{T}\right)^2 \cdot C_G^2}{\left[1 + \exp\left(-3,51 - \frac{391,10}{T}\right) \cdot C_G\right]^2} \quad \text{ec. (3.32)}$$

El ajuste de los modelos propuestos para describir la evolución de reactivos y productos presenta una dependencia lineal de la velocidad de reacción con la concentración de catalizador, como era de esperar para una reacción heterogénea.

**8.** Cuando la reacción de eterificación de glicerina se lleva a cabo con glicerina impurificada proveniente de un proceso de fabricación de biodiésel, es necesario llevar a cabo una eliminación previa de los iones presentes en la misma con resina de intercambio iónico y ácido sulfúrico. De esta manera se neutralizan los cationes metálicos presentes y los grupos OH que impiden el correcto avance de la reacción por contaminación del catalizador.

### 3.11. Nomenclatura

$\tau$  : Tortuosidad del catalizador

$\Delta H_G$ : Entalpía de adsorción de la glicerina sobre el catalizador (kJ/mol)

A15: Resina de intercambio iónico Amberlyst 15

A200: Resina de intercambio iónico Amberlite 200

$A_t$ : Área externa superficial ( $m^2/g$ )

BZ: Alcohol bencílico

BZO: Benzaldehído

$C_i$ : Concentración de la especie  $i$  (mol/ kg)

D: Agrupación de diéteres

D1: 1,3-di-benciloxi-propan-2-ol

D2: 1,2-di-tert-butoxi-propan-3-ol

$D_{AB}$ : Coeficiente de difusión binario de un soluto A a baja concentración en un solvente B ( $cm^2/s$ )

DBZ: Dibencil éter

$D_e$ : Coeficiente de difusividad efectiva ( $cm^3/cm \cdot s$ )

$d_p$ : Diámetro de partícula (cm)

$D_p$ : Diámetro medio de poro (nm)

$E_{Ai}$ : Energía de activación de la constante cinética  $k_i$  (kJ/ mol)

ER: Modelo cinético Eley-Rideal

EST: Estilbeno

G: Glicerina

$k_{0i}$ : Factor pre-exponencial de las constantes cinéticas de formación de productos ( $\text{kg}^2/\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{mol}\cdot\text{min}$ )

$k_{0z}$ : Factor pre-exponencial de la reacción de formación de M a partir de DBZ ( $\text{kg}^3/\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{mol}^2\cdot\text{min}$ )

$K_G$ : Constante de equilibrio de la adsorción de glicerina ( $\text{mol}/\text{kg}$ )

$k_i$ : Constante cinética de las reacciones de formación de productos ( $\text{kg}^2/\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{mol}\cdot\text{min}$ )

$k_z$ : Constante cinética de la reacción de formación de M a partir de DBZ ( $\text{kg}^3/\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{mol}^2\cdot\text{min}$ )

M: M. Agrupación de monoéteres

M1: 1-benciloxi-propan-2,3-diol

M2: 2-benciloxi-propan-1,3-diol

MAGEs: Mono-alquil-glicerol-éteres

$n_i$ : Orden de reacción de la concentración de catalizador

$\varnothing_i$ : Concentración de la especie i sobre la superficie del catalizador

PL: Modelo cinético Potencial

Pv: Presión de vapor (mbar)

R: Constante de los gases ideales ( $\text{J}/\text{mol}\cdot\text{K}$ )

$R_i$ : Velocidad de producción de las especies químicas en un reactor discontinuo ( $\text{mol}/\text{kg}\cdot\text{min}$ )

$r_i$ : Velocidad de reacción (mol/ kg·min)

SBA15: Sílice mesoestructurada

$S_{\text{BET}}$ : Área superficial aparente ( $\text{m}^2/\text{g}$ )

SEM: Microscopía electrónica de barrido

$S_i$ : Selectividad de la especie  $i$  (%)

STD: Desviación estándar

T: 1,2,3-tri-benciloxi-propano

TGA: Análisis termogravimétrico

TOL: Tolueno

$t$ : Tiempo de reacción (min)

$V_A$ : Volumen molar de A a su temperatura de ebullición ( $\text{cm}^3/\text{g}\cdot\text{mol}$ )

$V_p$ : Volumen medio de poro ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )

$W$ : Concentración de catalizador referido a la masa del medio de reacción (wt%)

$X_i$ : Conversión de la especie  $i$

ZSM5: Zeolita tipo ZSM5

$\epsilon$ : Porosidad del lecho

$\eta$ : Factor de efectividad

$\eta_B$ : Viscosidad del disolvente B (cP)

$\rho_p$ : Densidad de la partícula ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )

$\phi$ : Módulo de Thiele

### 3.12 Bibliografía

Aiouache F, Goto S. Sorption effect on kinetics of etherification of tert-amyl alcohol and ethanol. *Chemical Engineering Science*. 58: 2065–2077 (2003).

Albright LR, Jakovac IJ. *Catalysis by Functionalized Porous Organic Polymers*, Rohm & Haas, Philadelphia, PA 19105 (1985).

Ayoub M, Khayoon MS, Abdullah AZ. Synthesis of oxygenated fuel additives via the solventless etherification of glycerol. *Bioresour Technol* 112: 308-312 (2012).

Behr A, Obendorf L. Development of a process for the acid-catalyzed etherification of glycerine and isobutene forming glycerine tertiary butyl ethers. *Eng. Life Sci.* 2 (7): 185-189 (2003).

Chalmers W, Wood AC, Shaw AJ, Majnarich JJ. Treatment of inflammatory diseases. US Pat. 3294639 (1996).

da Silva CRB, Gonçalves VLC, Lachter ER, Mota CJA. Etherification of Glycerol with Benzyl Alcohol Catalyzed by Solid Acids. *J. Braz. Chem. Soc.* 20 (2): 201-204 (2009).

Flynn P, Ityokumbul M, Boehman A. Preliminary Investigation On the Viability of 1,3-Dioxolane as an Alternative to MTBE in Reformulated Gasoline, SAE Technical Paper 2001-01-3683 (2001)

Frusteri F, Arena F, Bonura G, Cannilla C, Spadaro L, Di Blasi O. Catalytic etherification of glycerol by tert-butyl alcohol to produce oxygenated additives for diesel fuel. *Appl Catal A-Gen.* 367: 77-83 (2009).

Frusteri F, Frusteri L, Cannilla C, Bonura G. Catalytic etherification of glycerol to produce biofuels over novel spherical silica supported Hyflon catalysts. *Bioresource. Technol.* 118: 350-358 (2012).

Gaudin P, Jacquot R, Marion P, Pouilloux Y, Jérôme F. Acid-Catalyzed Etherification of Glycerol with Long-Alkyl-Chain Alcohols. *ChemSusChem.* 4(6): 719-722 (2011).

Gelosa D, Ramaioli M, Valente G, Morbidelli. Chromatographic reactors: Esterification of glycerol with acetic acid using acidic polymeric resins. *Industrial & Engineering Chemistry Research.* 42: 6536–6544 (2003).

Gu Y, Ahmed A, Pouilloux Y, Jérôme F, Barrault J. Heterogeneously catalyzed etherification of glycerol: new pathways for transformation of glycerol to more valuable chemicals. *Green Chem.* 10: 164-167 (2008).

Hayduk W, Laudie H. Prediction of diffusion coefficients for nonelectrolytes in dilute aqueous solutions. *AIChE Journal* 20: 611-615 (1974).

Haynes MP, Buckley HR, Higgins ML, Pieringer RA. Synergism between the antifungal agents amphotericin B and alkyl glycerol ethers. *Antimicrob. Agents Chemother.* 38: 1523-1529 (1994).

Horibe M, Suzuki K, Ogura E, Yamamoto N. *Jpn. Kokai Tokkyo Koho.* JP 2000-239271. (2000).

Jerzykiewicz M, Cwielag I, Jerzykiewicz W. The antioxidant and anticorrosive properties of crude glycerol fraction from biodiesel production. *J Chem Technol Biot* 84: 1196-1201 (2009).

Karinen RS, Krause AOI. New biocomponents from glycerol. *Appl. Catal., A.* 306: 128-133 (2006).

Kiatkittipong W, Intarachoen P, Laosiripojana N, Chaisuk C, Praserthdam P, Assabumrungrat S. Glycerol ethers synthesis from glycerol etherification with tert-butyl alcohol in reactive distillation. *Comput. Chem. Eng.* 35: 2034-2043 (2011)

Klepáčová K, Mravec D, Bajus M. Etherification of glycerol with tert - butyl alcohol catalysed by ion-exchange resins. *Chem. Pap.* 60 (3): 224-230 (2006).

Klepáčová K, Mravec D, Kaszonyi A, Bajus M. Etherification of glycerol and ethylene glycol by isobutylene. *Appl Catal A-Gen* 328:1-3 (2007).

Koshchii SV. Optimization of synthesis of mono-O-methylglycerol isomers. *Russ J Appl Chem.* 75: 1434-1437 (2002).

Lee H, Seung D, Filimonov I, Kim H. Etherification of glycerol by isobutylene. Effects of the density of acidic sites in ion-exchange resin on the distribution of products . *Korean Journal of Chemical Engineering.* 28(3): 756-762 (2011).

Liu J, Yang B, Yi C. Kinetic Study of Glycerol Etherification with Isobutene. *Ind. Eng. Chem. Res.* 52(10): 3742-3751 (2013).

Lü X, Yang J, Zhang W, Huang Z. Improving the Combustion and Emissions of Direct Injection Compression Ignition Engines Using Oxygenated Fuel Additives Combined with a Cetane Number Improver. *Energy Fuels.* 19 (5): 1879-1888 (2005).

Marques da Silva MS, Lucas da Costa C, de Magdala Pinto M, Roditi Lachter E. Benzylolation of benzene, toluene and anisole with benzyl alcohol catalyzed by cation-exchange resins. *Reactive Polymers* 25: 55-61 (1995).



Melero JA, Vicente G, Morales G, Paniagua M, Bustamante J. Esterification of palm fatty acid distillate (PFAD) in supercritical methanol: Effect of hydrolysis on reaction reactivity. *Fuel* 88: 2011-2018 (2010).

Melero JA, Vicente G, Morales G, Paniagua M, Moreno JM, Roldán R, Ezquerro A, Pérez C. Acid-catalyzed etherification of bio-glycerol and isobutylene over sulfonic mesostructured silicas. *Appl. Catal., A*. 346: 44-51 (2008).

Melero JA, Vicente G, Paniagua M, Morales G, Muñoz P, Etherification of biodiesel-derived glycerol with ethanol for fuel formulation over sulfonic modified catalysts. *Bioresour Technol* 103: 142-151 (2012).

Mori R, Kabata Y. Jpn. Kokai Tokkyo Koho. Production of alkyl glyceryl ether. JP 63077833 (1988).

Munshi MK, Lomate ST, Deshpande RM, Rane VH, Kelkar AA. Synthesis of acrolein by gas-phase dehydration of glycerol over silica supported Bronsted acidic ionic liquid catalysts. *J Chem Technol Biot* 85: 1319-1324 (2010).

Okutsu M, Kitsuki T. Jpn. Kokai Tokkyo Koho. Method for producing glycerol carbonate. JP 2004-168674 (2004).

Ono D, Yamamura S, Magamura M, Takeda TJ. Synthesis and properties of bis(sodium sulfonated ester) types of cleavable surfactants derived from 1-O-alkylglycerols. *Surfactants Detergents*. 1: 201-206 (1998).

Pereira CSM, Pinho SP, Silva VMTM, Rodrigues AE. Thermodynamic Equilibrium and Reaction Kinetics for the Esterification of Lactic Acid with Ethanol Catalyzed by Acid Ion-Exchange Resin. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47: 1453–1463 (2008).

Pico MP, Romero A, Rodríguez S, Santos A. Etherification of Glycerol by tert-Butyl Alcohol: Kinetic Model. *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (28), 9500–9509 (2012).

Pico MP, Rosas JM, Rodríguez S, Santos A, Romero A. Glycerol Etherification Over Acid Ion Exchange Resins: Effect of Catalyst Concentration and Reusability. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* (2013) DOI: 10.1002/jctb.4063 (on line 5 abril 2013).

Pico MP, Rodríguez S, Santos A, Romero A. Etherification of Glycerol with Benzyl Alcohol. *Ind. Eng. Chem. Res.* (2013). DOI: 10.1021/ie402026t (on line 16 septiembre de 2013).

Queste JS, Bauduin P, Touraud D, Kunz W, Aubry JM. Short chain glycerol 1-monoethers-a new class of green solvo-surfactants. *Green Chem.* 8: 822-830 (2006).

Shi Y, Dayoub W, Chen G, Lemaire M. Selective synthesis of 1-O-alkyl glycerol and diglycerol ethers by reductive alkylation of alcohols. *Green Chem.* 12: 2189-2195 (2010)

Sreekumar R, Pillai CN. Reactions of benzyl alcohol and dibenzyl ether over zeolites. *Catalysis Letters* 19: 281-291 (1993).

Suriyaprapadilok N, Kitiyanan B. Synthesis of Solketal from Glycerol and Its Reaction with Benzyl Alcohol. *Energy Procedia.* 9: 63-69 (2011)

Yadav GD, Chandan PA, Gopalaswami N. Green etherification of bioglycerol with 1-phenyl ethanol over supported heteropolyacid. *Clean Techn Environ Policy* 14: 85-95 (2012)

Yuan Z, Xia S, Chen P, Hou Z, Zheng X. Etherification of Biodiesel-Based Glycerol with Bioethanol over Tungstophosphoric Acid to Synthesize Glyceryl Ethers. *Energ Fuel* 25: 3186-3191 (2011).

Ziyang Z, Hidajat K, Ray AK. Determination of Adsorption and Kinetic Parameters for Methyl tert-Butyl Ether Synthesis from tert-Butyl Alcohol and Methanol. *Journal of Catalysis*. 200: 209–221 (2001).

---

## **SUMMARY AND CONCLUSIONS**

### **1. INTRODUCTION**

The use of renewable energies is gaining increasing attention all over the world. One of the most employed energy sources is biodiesel (Paniri et al., 2010; Demirbas et al., 2007; Lotero et al., 2005; Bozbas et al., 2008). Biodiesel is an alternative to petroleum diesel due to its renewability, biodegradability, and for being environmentally safe (Winayanuwattikun et al., 2008). It derives from vegetable oils or animal fats (Su et al., 2008). The use of biodiesel in conventional diesel engines results in a substantial reduction of emission of un-burnt hydrocarbons, carbon monoxide, and particles (Agarwal et al., 2007).

The main by-product of this process is glycerol (10 wt% of the total biodiesel obtained). Moreover, conventional applications of glycerol require a costly purification of crude glycerine (98 % purity) (Rahmat et al., 2010; Zhou

et al., 2008). Therefore, valorization of glycerol obtained from biodiesel would be desirable (Melero et al., 2010; Balaraju et al., 2009; Climent et al., 2010).

Glycerol is an abundant renewable resource for the production of biomaterials as well as a source for a great variety of chemical intermediates (Rhamat et al., 2010; García-Sancho et al., 2011). Glycerol is also an efficient platform for the synthesis of oxygenated compounds such as polyglycerols and glycerol ethers by means of etherification process (Munshi et al., 2010; Jerzykiewicz et al., 2009; Melero et al., 2012; Yuan et al., 2011; Ayoub et al., 2012).

One of the most interesting ways of glycerol revalorization is the preparation of alkyl ethers of glycerol by etherification with alcohols or short chain olefins to be employed as oxygenated additives for diesel fuels (diesel, biodiesel and their mixtures) (Chang et al., 2011; Lee et al., 2011). This strategy allows the valorization of a by-product and the improvement of biodiesel performance as biofuel since these tert-butyl ethers from glycerol offer an alternative to oxygenated compounds as methyl tert-butyl ether (MTBE) and ethyl tert-butyl ether (ETBE), which are currently added to fuels (Ancillotti et al., 1998). This reaction produces a mixture of mono-t-butyl ethers, di-t-butyl ethers and tri-t-butyl ether. Good solubility of higher ethers (DTBG and TTBG) in diesel and gasoline turns them into excellent additives with a large potential for diesel and biodiesel formulation (Chang et al., 2011; Melero et al., 2008). Thus, they can be incorporated into fuels in order to reduce significantly emissions of particles, CO and aldehydes (Kesling et al., 1994).

Glycerol is also an efficient platform for the synthesis of other oxygenated compounds such as polyglycerols and glycerol ethers (Munshi et al., 2010; Jerzykiewicz et al., 2009; Melero et al., 2011; Melero et al., 2012;

Yuan et al., 2011; Ayoub et al., 2012). New environmentally friendly and easy catalytic routes for the transformation of glycerol into higher value added chemicals have been developed (Gu et al., 2008). Some of these routes are based on monoalkyl glycerol ethers (MAGEs), which exhibit a wide spectrum of biological activities such as anti-inflammatory, antibacterial, antifungal, immunological simulation and antitumor properties (Chalmers et al., 1996; Haynes et al., 1994; Mori et al., 1988). Glycerol ethers also have many potential uses, such as solvents (Queste et al., 2006) and cryogenics (Koshchii et al., 2002). They are also important precursors for the preparation of 1,3-dioxolan-2-ones (Horibe et al., 2000; Okutsu et al., 2004) and bis (sodium sulfonate ester) type cleavage surfactants (Ono et al., 1998). Dioxolanes are chemicals that can be used as additives to fuel (Flynn et al., 2001) and be blended with diesel, which can reduce the emission of particles and production of NO<sub>x</sub> in diesel fuel combustion (Lü et al., 2005).

The etherification of glycerol can be carried out using homogeneous acid catalysts (e.g. *p*-toluene-sulfonic acid (Lee et al., 2011) or ionic liquids with Brønsted acidity (Lee et al., 2010)) but from an environmental point of view heterogeneous catalysts are preferred. Different solid catalysts have been employed in literature, mainly acid ion exchange resins (e.g. Amberlyst 15 (Pico et al., 2011; Pico et al., 2012) or Amberlyst 35 (Klepáčová et al., 2007)), sulfonic acid-modified mesostructured silicas (Melero et al., 2008), large pore zeolites (e.g. H-Y and H-β (Klepáčová et al., 2007)) and others (e.g. Sulfonated Peanut Shell (Zhao et al., 2010)). Other biobased oxygenated compounds can be produced using similar heterogeneous catalysts, e.g. ethyl lactate, which is one of the main pillars of a sustainable economy (Silva et al., 2011; Pereira et al., 2011). In any case, the acidity of a catalyst is a key factor for the etherification of glycerol by isobutylene and tert-butanol.

## SUMMARY AND CONCLUSIONS

---

On the other hand, these reactions of glycerol etherification can be performed with different olefins and alcohols, mainly isobutylene (Lee et al., 2010; Behr et al., 2003; di Serio et al., 2010; Karinen et al., 2006; Frusteri et al., 2012).

Another alternative is to prepare glycerol ethers with glycerol and tert-butyl alcohol (TB) (Chang et al., 2011; Frusteri et al., 2009; Kiatkittipong et al., 2011; Pico et al., 2011; Pico et al., 2012), which is a byproduct of polypropylene production (Umar et al., 2008). Plus, using tert-butyl alcohol as reactant instead of isobutene benefits mass transferring, suppresses isobutene oligomerization and avoids using organic solvents in reaction mixtures. Therefore, the reactive phase could be considered as a single phase if tert-butyl alcohol (instead of isobutylene, a gaseous compound) is selected for glycerol etherification (Klepáčová et al., 2003). However, if tert-butyl alcohol is used as reagent instead of isobutylene a lower conversion of glycerol is usually achieved, due to the equilibrium that must be considered in the first case.

Another alternative is the use of bio-alcohols such as ethanol as glycerol etherifying agent (Yuan et al., 2011; Pariente et al., 2009). However, this reaction mainly yields mono tertiary butyl ether of glycerol. This component is further processed for the production of high octane oxanes and oxolanes, which are useful for gasoline blending (Kiatkittipong et al., 2010; Melero et al., 2012).

Furthermore, many studies have been recently published using different raw materials. For example, etherification of glycerol with benzyl, propargyl and allyl alcohols, olefins and dibenzyl ethers has been studied (Gu et al., 2008; da Silva et al., 2009; Suriyaprapadilok et al., 2011), as well as



direct etherification with aldehydes (Shi et al., 2010), with 1-phenyl ethanol (Yadav et al., 2012) and with long chain alcohols (Gaudin et al., 2011).

## 2. OBJECTIVES

The scope of this PhD thesis is to study the glycerol etherification reaction with alcohols: tert-butyl alcohol and benzyl alcohol.

The specific goals of this study can be summarize as follows:

- To establish Reaction scheme of both studied cases.
- To select the best catalyst to carry out the reactions evolved.
- To characterize the different catalyst employed before and after reaction in order to determine the possibility of their reuse, as well as to study the influence of reactions over their textural properties, morphology and acidity.
- To study the influence of different variables over the reactant conversion and product distribution, for example reactants molar ratio, temperature and catalyst concentration.
- To develop proper kinetic models that can be capable of predicting the influence of those variables over the process performance.
- To evaluate the possibility of using non-purified glycerol in etherification reaction with benzyl alcohol.

### **3. RESULTS**

#### **3.1. Catalyst characterization**

Five catalysts have been used in this study. Three of them are commercial ionic exchange resins: Amberlyst 15 (A15), Amberlite 200 (A200) and Amberlite IRC50 (IRC50). Furthermore, two catalysts have been synthesized and impregnated: a sulfonic acid-modified mesostructured silica (SBA15) and a sulfonic ZSM5 zeolite (ZSM5).

Catalyst characterization has been carried out before and after reaction. The highest pore volume is obtained with A15 and A200; however, the highest total apparent surface area is achieved with SBA15 and ZSM5. For these catalysts, an important  $S_{\text{BET}}$  reduction is observed, meanwhile pore diameter is roughly the same in all cases.

Acidity of all studied catalyst has been evaluated too by potentiometric titration. The A15 ionic exchange resin is the most acid catalyst, followed by A200, SBA15, ZSM5 and IRC50. After reaction, catalyst acidity decreases specially in A200 (around 54 %) and ZSM5 (around 70 %).

Morphology of employed catalysts has been also evaluated meanwhile scanning electron microscopy and no significant differences have been appreciated before and after reaction.

Thermogravimetric analysis of all catalysts before reaction has been carried out. It confirms that, at reaction temperature, all of them can be used.

### 3.2. Glycerol etherification with tert-butyl alcohol

Several experiments have been carried out varying the reactants in order to settle the reaction scheme. From the obtained results on, it can be deduced that tert-butylation of glycerol generates a set of consecutive equilibrium reactions catalyzed by acids, where reaction orders are given by the molecularity of elementary reaction steps as proposed by many authors using isobutylene as reagent (Melero et al., 2008; Klepáčová et al., 2006 y 2007; Behr et al., 2003; Karinen et al., 2006). Products obtained after glycerol (G) etherification with isobutylene (IB) have been identified in literature (Jamróz et al., 2007) and they are the following: 1-tert-butoxy-propane-2,3-diol (M1), 2-tert-butoxy-propane-1,3-diol (M2), 1,3-di-tert-butoxy-propan-2-ol (D1), 1,2-di-tert-butoxy-propan-3-ol (D2) and 1,2,3-tri-tert-butoxy-propane (T). Considering these products as a starting point, the reaction pathway showed in Figure 1 can be proposed for tert-butyl alcohol (TB) as etherification agent. In this case, the dehydration of tert-butyl alcohol is an independent side reaction that influences the main reactions of tert-butylation due to an undesired consumption of tert-butyl alcohol.

## SUMMARY AND CONCLUSIONS

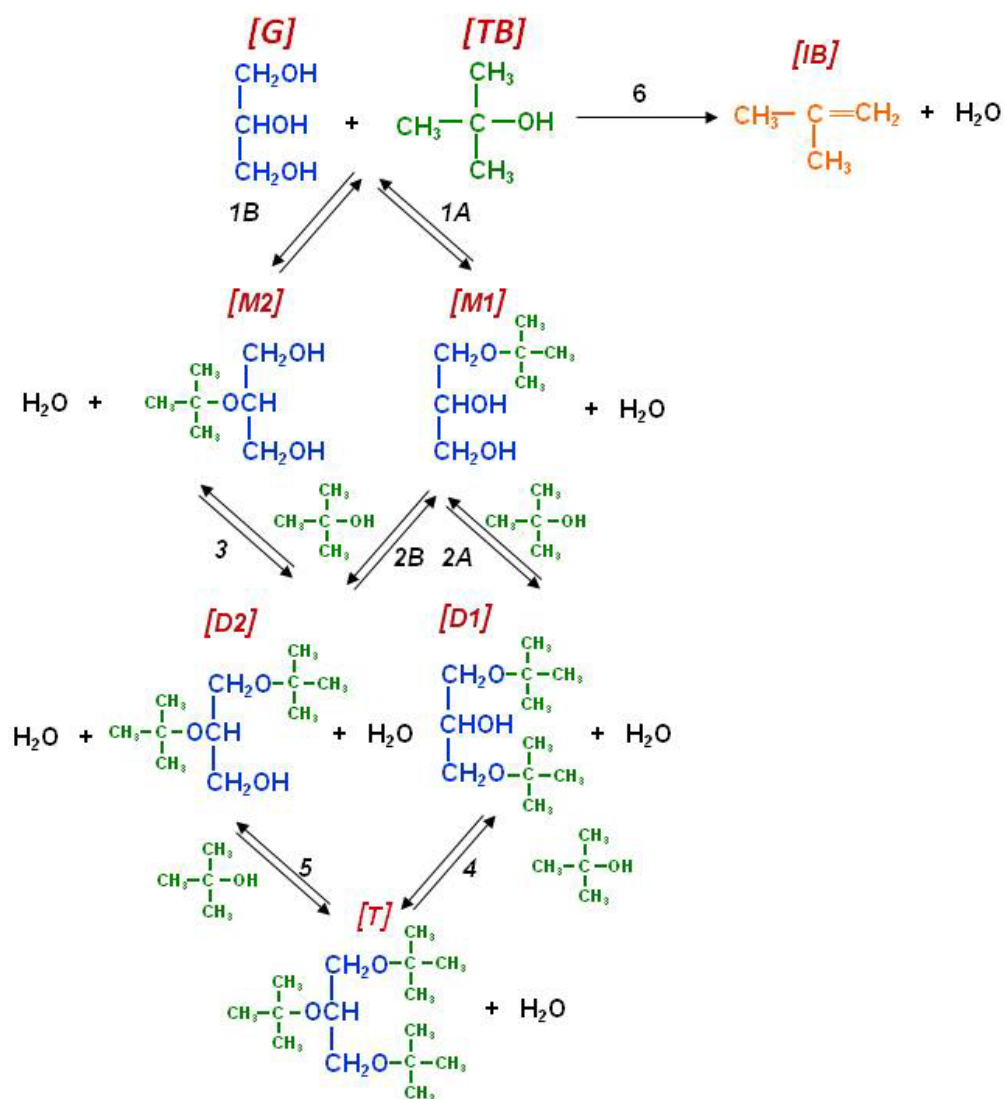


Figure 1. Reaction scheme of glycerol etherification with tert-butyl alcohol.

On the other hand, this etherification reaction has been carried out using the five catalysts cited before at 60 °C, 7.5 wt% catalyst concentration referred to the starting amount of glycerol and a reactants molar ratio of TB:G=4:1. Results obtained suggested that A15 is the best catalyst among them to be used in this process due to its high acidity and better textural properties.

The influence of isobutene (IB) over glycerol conversion and product distribution has been studied. Several experiments have been made at 1 bar, 5 bar and autogenous pressure. Reaction temperature was 60 °C and catalyst concentration 7.5 wt% for all the experiments. Results obtained show that pressure does not have any influence over the system due to the reaction conditions are not high enough to keep isobutene as a liquid.

Influence of reactant molar ratio has been also evaluated. TB:G has been varied between 5:1, 4:1 and 3:1 at 60 °C and 7.5 wt% of catalyst concentration. Results show that the best reactant molar ratio was 4:1 due to the glycerol conversion is high enough and isobutene selectivity is lower than the 3:1 case.

Catalyst characterization suggested that A15 could be reused because its acidity and textural properties were not affected by reaction. Some experiments demonstrated that if a previous washing with water or methanol is carried out before reutilization, results obtained are comparable with those achieved with fresh catalyst at the same reaction conditions.

Influence of temperature and catalyst concentration has been tested. Three temperatures were evaluated (50, 60 and 80 °C) at 8.5 wt% catalyst concentration and TB:G = 4:1 molar ratio. Reactants conversion increases with temperature as well as diether production. However, monoether

## SUMMARY AND CONCLUSIONS

---

selectivity decreases due to it is an intermediate product. By-product selectivity ( $\text{H}_2\text{O}$  and IB) also increases when temperature rises.

Catalyst concentration was varied between 1, 2.5, 5, 7.5, 8.5 and 10 wt% referred to the starting amount of glycerol at 60 °C and the same reactants molar ratio than in the previous case. The tendency of the reactants and products is the same than in the study of the temperature influence.

Two kinetic models have been developed as a function of temperature and catalyst concentration: a lumping approach and an extended model. The evaluation of experimental data shows that the use of kinetic equations based on these kinetic models is a reasonable way to describe the changes of reactants concentration during glycerol etherification with tert-butyl alcohol, since these models fit the results for all the species.

Equilibrium constants have been calculated based on experimental data obtained at high enough times (480 min) and temperatures 60 and 80°C. These equilibrium constants are higher if temperature increases as expected from an endothermic reaction like the etherification. Kinetic parameters of glycerol etherification were calculated by fitting the experimental data of all components.

Kinetic equations for lumped approach are shown below:

$$r_1 = 2,33E11 \cdot \exp\left(-\frac{9137,3}{T}\right) \cdot w \cdot \left[ C_G \cdot C_{TB} - \frac{C_M \cdot C_{H_2O}}{\exp\left(20,53 - \frac{6671,3}{T}\right)} \right]$$

$$r_2 = 2,10E3 \cdot \exp\left(-\frac{3714,2}{T}\right) \cdot w \cdot \left[ C_M \cdot C_{TB} - \frac{C_D \cdot C_{H_2O}}{\exp\left(24,35 - \frac{9053,5}{T}\right)} \right]$$

$$r_4 = 5,69E5 \cdot \exp\left(-\frac{6220,1}{T}\right) \cdot w \cdot C_{TB}$$

Equations obtained for extended kinetic model are as follows:

$$r_{1A} = 5,50E8 \cdot \exp\left(-\frac{7155,6}{T}\right) \cdot w \cdot \left[ C_G \cdot C_{TB} - \frac{C_{M1} \cdot C_{H_2O}}{\exp\left(20,63 - \frac{6690,5}{T}\right)} \right]$$

$$r_{1B} = 4,87E3 \cdot \exp\left(-\frac{4054,6}{T}\right) \cdot w \cdot \left[ C_G \cdot C_{TB} - \frac{C_{M2} \cdot C_{H_2O}}{\exp\left(15,62 - \frac{6114,3}{T}\right)} \right]$$

$$r_{2A} = 7,9E3 \cdot \exp\left(-\frac{4226,6}{T}\right) \cdot w \cdot \left[ C_{M1} \cdot C_{TB} - \frac{C_{D1} \cdot C_{H_2O}}{\exp\left(27,20 - \frac{10128}{T}\right)} \right]$$

## SUMMARY AND CONCLUSIONS

---

$$r_{2B} = 2,27E6 \cdot \exp\left(-\frac{7139,0}{T}\right) \cdot w \cdot \left[ C_{M1} \cdot C_{TB} - \frac{C_{D2} \cdot C_{H_2O}}{\exp\left(12,13 - \frac{5481,4}{T}\right)} \right]$$

$$r_3 = 9,49E5 \cdot \exp\left(-\frac{5267,7}{T}\right) \cdot w \cdot \left[ C_{M2} \cdot C_{TB} - \frac{C_{D2} \cdot C_{H_2O}}{\exp\left(20,88 - \frac{6376,3}{T}\right)} \right]$$

$$r_6 = 4,92E5 \cdot \exp\left(-\frac{6178,5}{T}\right) \cdot w \cdot C_{TB}$$



### 3.3. Glycerol etherification with benzyl alcohol

Reaction scheme of glycerol etherification with benzyl alcohol has been developed based on several experiments where the reactants were varied. From these results, the next reaction scheme shown in Figure 2 can be settled.

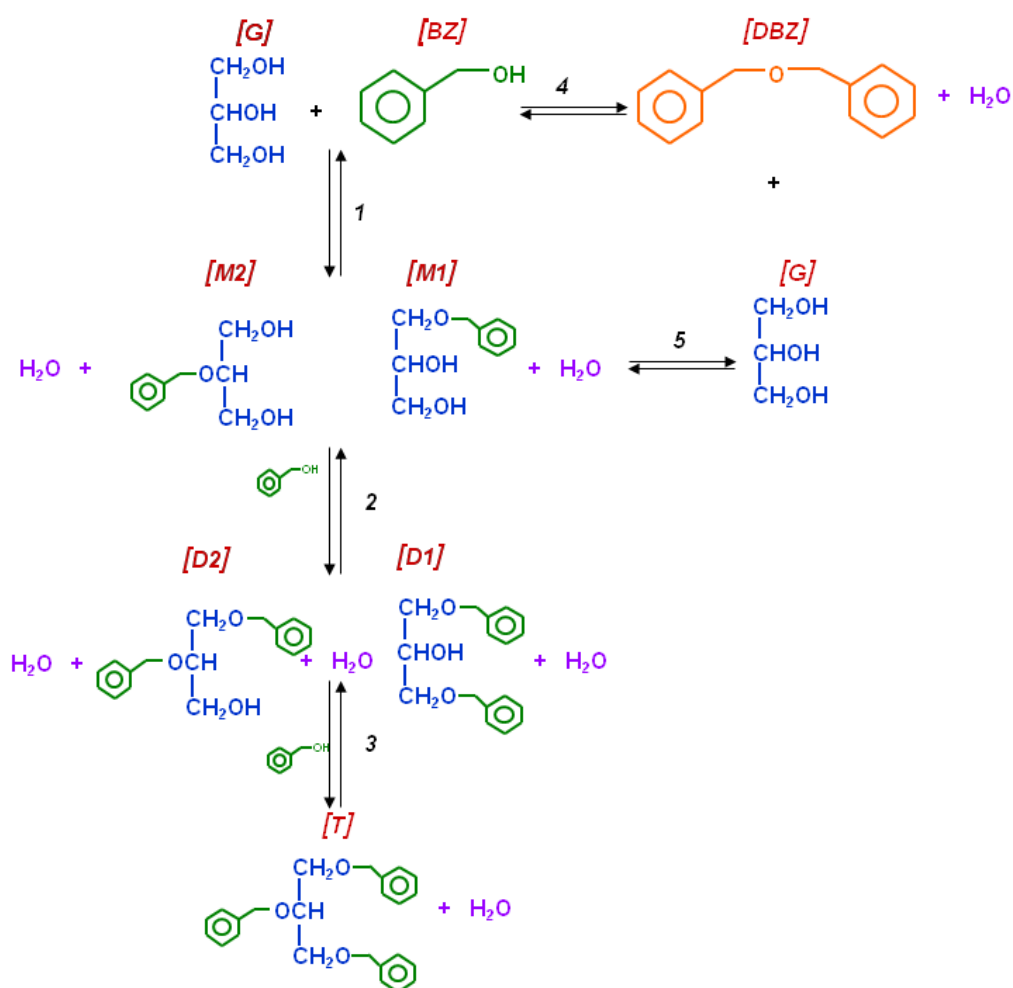


Figure 2. Reaction scheme of glycerol etherification with benzyl alcohol.

## SUMMARY AND CONCLUSIONS

Furthermore, some undesired products have been detected (toluene, benzaldehyde and stilbene) but in a low concentration. For this reason they have not been considered in this study (Figure 3).

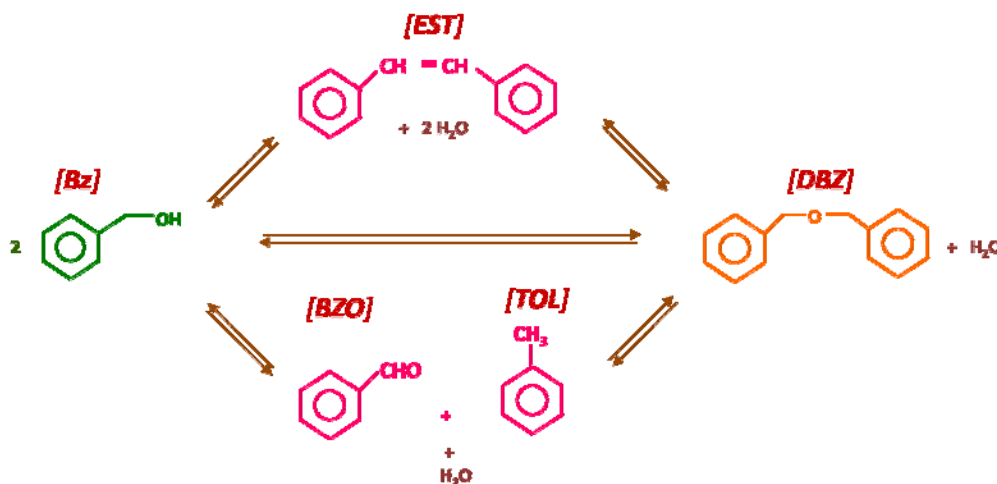


Figure 3. Undesired by-products from the etherification of glycerol with benzyl alcohol over A15 catalyst

On the other hand, this etherification reaction has been carried out using different catalysts: A15, A200, SBA15 and ZSM5, at 90 °C, 4.6 wt% catalyst concentration referred to the total reaction amount and a reactants molar ratio of Bz:G=1:1. Results obtained suggested that, as well as in the previous case, A15 is the best catalyst because it produces the highest reactant conversion and product selectivities.

The influence of water present in the reaction media has been studied. Several experiments have been made at 1 bar and vacuum pressure. Reaction temperature was 80 °C, catalyst concentration was 4.6 wt% for all the experiments and the reactant molar ratio was varied from Bz:G=5:1 to 1:1.

Results obtained show that the presence of water inhibits the product formation because it limits the equilibrium. Furthermore, if water is removed from the reaction media, these reactions can be considered irreversible.

In order to study the influence of reactant molar ratio, it has been varied between 3:1, 2:1, 1:1, 1:2 and 1:3 at 80 °C and 4.6 wt% of catalyst concentration. Bz:G=1:1 was chosen to extent this study due to the glycerol conversion is high and DBZ production is low.

Influence of temperature and catalyst concentration has been tested. Three temperatures were evaluated (80, 90 and 100 °C) varying catalyst concentration between 3.45 and 14.4 wt%. Reactant molar ratio was also varied between Bz:G=1:1 and 1:3. Reactants conversion increases with temperature as well as diether production. However, monoether selectivity decreases due to it is an intermediate product. By-product selectivity (DBZ) also increases when temperature rises but it decreases with time because it reacts with G in order to produce monoether.

The tendency of the reactants and products is the same than in temperature study when catalyst concentration is varied, apart from DBZ that decreases when catalyst concentration rises in order to produce monoether.

Two kinetic models have been developed as a function of temperature, catalyst concentration and reactant molar ratio: a potential and an Eley-Rideal model, where glycerol has been considered as the only compound that is adsorbed over the catalyst. The evaluation of experimental data shows that the use of kinetic equations based on these kinetic models is a reasonable way to describe the changes of reactants concentration during glycerol etherification with benzyl alcohol, since these models fit the results for all the species. Kinetic parameters of glycerol etherification were calculated by fitting the experimental data of all components.

## SUMMARY AND CONCLUSIONS

Kinetic equations for potential model are shown below:

$$r_1 = \exp\left(25,61 - \frac{13345,36}{T}\right) \cdot W \cdot C_G \cdot C_{Bz}$$

$$r_2 = \exp\left(30,01 - \frac{15719,61}{T}\right) \cdot W \cdot C_M \cdot C_{Bz}$$

$$r_4 = \exp\left(39,31 - \frac{19158,85}{T}\right) \cdot W \cdot C_{Bz}^2$$

$$r_5 = \exp\left(43,53 - \frac{22374,25}{T}\right) \cdot W \cdot C_{DBZ} \cdot C_G^2$$

Equations obtained for Eley-Rideal kinetic model are as follows:

$$r_1 = \frac{\exp\left(25,61 - \frac{11573,82}{T}\right) \cdot W \cdot C_{Bz} \cdot \exp\left(-3,51 - \frac{391,10}{T}\right) \cdot C_G}{1 + \exp\left(-3,51 - \frac{391,10}{T}\right) \cdot C_G}$$

$$r_2 = \exp\left(30,01 - \frac{15746,69}{T}\right) \cdot W \cdot C_M \cdot C_{Bz}$$

$$r_4 = \exp\left(39,31 - \frac{19215,46}{T}\right) \cdot W \cdot C_{Bz}^2$$

$$r_5 = \frac{\exp\left(43,53 - \frac{23782,53}{T}\right) \cdot W \cdot C_{DBZ} \cdot \exp\left(-3,51 - \frac{391,10}{T}\right)^2 \cdot C_G^2}{\left[1 + \exp\left(-3,51 - \frac{391,10}{T}\right) \cdot C_G\right]^2}$$

Some experiments have been carried out with non-purified glycerol obtained from biodiesel production with soya oil and potassium methoxide as catalyst. Different catalyst concentrations referred to the total reaction amount have been tested and it can be observed that glycerol conversion decreases drastically when non-purified glycerol is employed due to both the deactivation of the catalyst with OH groups and the proton exchange with metallic cations.

In order to reduce this negative influence, OH groups and metallic cations have been neutralized. For this purpose, sulphuric acid and the ion exchange resin (A15) were added to non-purified glycerol before carrying out the reaction. After this pre-treatment, a reaction is carried out with a catalyst concentration of 4.6 wt% and the values obtained are very similar to those achieved with pure glycerol.

#### **4. CONCLUSIONS**

The main conclusions obtained from this study can be summarized as follows:

- Glycerol etherification with alcohols generates a set of consecutive equilibrium reactions catalyzed by acids. If these reactions are carried out at vacuum pressure they can be considered as irreversible reactions.
- A15 is the best solid among the studied, to catalyze glycerol etherification due to it yields to the highest glycerol conversion and product selectivities because of its textural properties and acidity.

## SUMMARY AND CONCLUSIONS

---

- Reactant molar ratio has been set as TB:G=4:1 and Bz:G=1:1 based on increasing glycerol conversion and reducing undesirable by-products.
- Reactants conversion and diether selectivity increases when temperature rises. Monoether selectivity decreases because it is an intermediate product.
- Catalyst concentration has the same influence over the reaction system than temperature.
- Two kinetic models have been developed in both cases, glycerol etherification with TB and Bz, considering temperature and catalyst concentration effect. All of them describe in a proper way the evolution of the reactant conversion and product distribution.
- Non-purified glycerol can be used to react with benzyl alcohol if some previous treatments are applied.

## 5. REFERENCES

Agarwal AK. Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines. *Prog Energy Combust Sci* 33:233–271 (2007).

Ancillotti F, Fattore V. Oxygenate fuels: Market expansion and catalytic aspect of synthesis. *Fuel Proc. Technol.* 57: 163-194 (1998)

Ayoub M, Khayoon MS, Abdullah AZ. Synthesis of oxygenated fuel additives via the solventless etherification of glycerol. *Bioresour Technol* 112:308-312 (2012).

Balaraju M, Rekha V, Prasad SPS, Prabhavathi Devi BLA, Prasad RBN, Lingaiah N. Influence of solid acids as co-catalysts on glycerol hydrogenolysis to propylene glycol over Ru/C catalysts. *Appl. Catal. A* 354: 82–87 (2009).

Bozbas K. Biodiesel as an alternative motor fuel: Production and policies in the European Union. *Renewable Sustainable Energy Rev.* 12: 542-552 (2008).

Chalmers W, Wood AC, Shaw AJ, Majnarich JJ. Treatment of inflammatory diseases. US Pat. 3294639 (1996).

Chang JS, Chen DH. Optimization on the etherification of glycerol with tert-butyl alcohol. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 42: 760-767 (2011)

Climent MJ, Corma A, Frutos PD, Iborra S, Noy M, Velty A, Concepción P. Chemicals from biomass: Synthesis of glycerol carbonate by transesterification and carbonylation with urea with hydrotalcite catalysts. The role of acid–base pairs. *J. Catal.* 269: 140–149 (2010).

## SUMMARY AND CONCLUSIONS

---

da Silva CRB, Gonçalves VLC, Lachter ER, Mota CJA. Etherification of Glycerol with Benzyl Alcohol Catalyzed by Solid Acids. *J. Braz. Chem. Soc.* 20 (2): 201-204 (2009).

Demirbas A. Progress and recent trends in biofuels. *Prog Energy Combust Sci.* 33: 1-18 (2007)

Flynn P, Ityokumbul M, Boehman A. Preliminary Investigation On the Viability of 1,3-Dioxolane as an Alternative to MTBE in Reformulated Gasoline, SAE Technical Paper 2001-01-3683 (2001)

Frusteri F, Arena F, Bonura G, Cannilla C, Spadaro L., Di Blasi O. Catalytic etherification of glycerol by tert-butyl alcohol to produce oxygenated additives for diesel fuel. *Appl. Catal. A: Gen.* 367: 77–83 (2009).

García-Sancho C, Moreno-Tost R, Mérida-Robles JM, Santamaría-González J, Jiménez-López A, Torres PM. Etherification of glycerol to polyglycerols over MgAl mixed oxides. *Catal Today* 167:84–90 (2011).

Gaudin P, Jacquot R, Marion P, Pouilloux Y, Jérôme F. Acid-Catalyzed Etherification of Glycerol with Long-Alkyl-Chain Alcohols. *ChemSusChem.* 4(6): 719-722 (2011).

Gu Y, Ahmed A, Pouilloux Y, Jérôme F, Barrault J. Heterogeneously catalyzed etherification of glycerol: new pathways for transformation of glycerol to more valuable chemicals. *Green Chem.* 10: 164-167 (2008).

Haynes MP, Buckley HR, Higgins ML, Pieringer RA. Synergism between the antifungal agents amphotericin B and alkyl glycerol ethers. *Antimicrob. Agents Chemother.* 38: 1523-1529 (1994).

Horibe M, Suzuki K, Ogura E, Yamamoto N. *Jpn. Kokai Tokkyo Koho.* JP 2000-239271. (2000).



Jamróz ME, Jarosz M, Witowska-Jarosz J, Bednarek E, Tecza W, Jamróz MH, Dobrowolski JCK. Mono- di- and tri-tertbutyl ethers of glycerol. A molecular Study. *Spectrochim. Acta, Part A* 67 (3-4): 980-988 (2007).

Jerzykiewicz M, Cwielag I, Jerzykiewicz W. The antioxidant and anticorrosive properties of crude glycerol fraction from biodiesel production. *J Chem Technol Biot* 84:1196-1201 (2009).

Kesling HS, Karas LJ, Liotta FJ. Diesel fuel. US Pat. 5308365 (1994).

Kiatkittipong W, Intarachoen P, Laosiripojana N, Chaisuk C, Praserttham P, Assabumrungrat S. Glycerol ethers synthesis from glycerol etherification with tert-butyl alcohol in reactive distillation. *Comput. Chem. Eng.* 35: 2034-2043 (2011).

Kiatkittipong W, Suwanmanee S, Laosiripojana N, Praserttham P, Assabumrungrat S. Cleaner gasoline production by using glycerol as fuel extender. *Fuel Process Tech* 91:456-60 (2010).

Klepáčová K, Mravec D, Bajus M. tert-butalytion of glycerol catalysed by ion-exchange resins. *Appl. Catal., A* 294: 141-147 (2005).

Klepáčová K, Mravec D, Hájeková E, Bajus M. Etherification of glycerol. *Pet. Coal* 45 (1-2): 54-57 (2003).

Klepáčová K, Mravec D, Kaszonyi A, Bajus M. Etherification of glycerol and ethylene glycol by isobutylene. *Appl Catal A-Gen* 328:1-3 (2007).

Koshchii SV. Optimization of synthesis of mono-O-methylglycerol isomers. *Russ J Appl Chem.* 75: 1434-1437 (2002).

Lee HJ, Seung D, Filimonov IN, Kim H. Etherification of glycerol by isobutylene. Effects of the density of acidic sites in ion-exchange resin on the distribution of products. *Korean J. Chem. Eng.* 28: 756-762 (2011).

## SUMMARY AND CONCLUSIONS

---

Lee HJ, Seung D, Filimonov IN, Kim H. Etherification of glycerol by isobutylene. Effects of the density of acidic sites in ion-exchange resin on the distribution of products. *Korean J. Chem. Eng.* 28: 756-762 (2011).

Lee HJ, Seung D, Jung KS, Kim H, Filimonov IN. Etherification of glycerol by isobutylene: Tuning the product composition. *Appl Catal A-Gen* 390: 235-244 (2010).

Lotero E, Liu Y, Lopez DE, Suwannakarn K, Bruce DA, Goodwin Jr JG. Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44: 5353-5363 (2005).

Lü X, Yang J, Zhang W, Huang Z. Improving the Combustion and Emissions of Direct Injection Compression Ignition Engines Using Oxygenated Fuel Additives Combined with a Cetane Number Improver. *Energy Fuels*. 19 (5): 1879-1888 (2005).

Melero JA, Vicente G, Morales G, Paniagua M, Bustamante J. Oxygenated compounds derived from glycerol for biodiesel formulation: Influence on EN 14214 quality parameters. *J. Fuel* 89 (8): 2011-2018 (2010).

Melero JA, Vicente G, Morales G, Paniagua M, Moreno JM, Roldán R, Ezquerro A, Pérez C. Acid-catalyzed etherification of bio-glycerol and isobutylene over sulfonic mesostructured silicas. *Appl. Catal., A*. 346: 44-51 (2008).

Melero JA, Vicente G, Paniagua M. Etherification of biodiesel-derived glycerol with ethanol for fuel formulation over sulfonic modified catalysts. *Bioresource Tech.* 103:142-51 (2012).

Mori R, Kabata Y. *Jpn. Kokai Tokkyo Koho*. Production of alkyl glyceryl ether. JP 63077833 (1988).

Munshi MK, Lomate ST, Deshpande RM, Rane VH, Kelkar AA. Synthesis of acrolein by gas-phase dehydration of glycerol over silica supported Bronsted acidic ionic liquid catalysts. *J Chem Technol Biot* 85: 1319-1324 (2010).

Okutsu M, Kitsuki T. Jpn. Kokai Tokkyo Koho. Method for producing glycerol carbonate. JP 2004-168674 (2004).

Ono D, Yamamura S, Magamura M, Takeda TJ. Synthesis and properties of bis(sodium sulfonated ester) types of cleavable surfactants derived from 1-O-alkylglycerols. *Surfactants Detergents*. 1: 201-206 (1998).

Paniri G, Ghaziaskar HS, Rezayat M. Ternary solubility of mono- and di-tert-butyl ethers of glycerol in supercritical carbon dioxide. *J. Supercrit. Fluids* 55: 43-48 (2010)

Pariente S, Tanchoux N, Fajula F. Etherification of glycerol with ethanol over solid acid catalysts. *Green Chem* 11: 1256-61 (2009).

Pereira C, Silva VTM, Rodrigues AE. Ethyl Lactate as a solvent: Properties, applications and production processes-a review. *Green Chemistry*. 13: 2658-2671 (2011).

Pico MP, Romero A, Rodríguez S, Santos A. Etherification of Glycerol by tert-Butyl Alcohol: Kinetic Model. *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (28), 9500–9509 (2012).

Pico MP, Rosas JM, Rodríguez S, Santos A, Romero A. Glycerol etherification over acid ion exchange resins: effect of catalyst concentration and reusability. *J. Chem. Technol. Biotech.* (2013)

## SUMMARY AND CONCLUSIONS

---

Queste JS, Bauduin P, Touraud D, Kunz W, Aubry JM. Short chain glycerol 1-monoethers-a new class of green solvo-surfactants. *Green Chem.* 8: 822-830 (2006).

Rahmat N, Abdullah AZ, Mohamed AR. Recent progress on innovative and potential technologies for glycerol transformation into fuel additives: A critical review. *Renewable Sustainable Energy Rev.* 14: 987-1000 (2010).

Shi Y, Dayoub W, Chen G, Lemaire M. Selective synthesis of 1-O-alkyl glycerol and diglycerol ethers by reductive alkylation of alcohols. *Green Chem.* 12: 2189-2195 (2010)

Silva VTM, Pereira C, Rodrigues AE. PermSMBR-A New Hybrid Technology: Application on Green Solvents and Biofuel production. *AIChEJ.* 57, 1841-1851 (2011).

Su E, Wei D. Improvement in lipase-catalyzed methanolysis of triacylglycerols for biodiesel production using a solvent engineering method. *J. Mol. Catal. B-Enzym.* 55:118–125 (2008).

Suriyaprapadilok N, Kitiyanan B. Synthesis of Solketal from Glycerol and Its Reaction with Benzyl Alcohol. *Energy Procedia.* 9: 63-69 (2011)

Umar M, Saleemi AR, Qaiser S. Synthesis of ethyl tert-butyl ether with tert-butyl alcohol and ethanol on various ion exchange resin catalysts. *Catal. Commun.* 9: 721-727 (2008).

Winayanuwattikun P, Kaewpiboon C, Piriyananon K, Tantong S, Thakernkarnkit W, Chulalaksananukul W. Potential plant oil feedstock for lipase-catalyzed biodiesel production in Thailand. *Biomass Bioenerg.* 32:1279–1286 (2008).

Yadav GD, Chandan PA, Gopalaswami N. Green etherification of bioglycerol with 1-phenyl ethanol over supported heteropolyacid. *Clean Techn Environ Policy* 14: 85-95 (2012)

Yuan Z, Xia S, Chen P, Hou H, Zheng X. Etherification of biodiesel-based glycerol with bioethanol over tungstophosphoric acid to synthesize glycerol ethers. *Energy Fuel*. 25: 3186-91 (2011).

Zhao W, Yang B, Yi C, Lei Z, Xu J. Etherification of Glycerol with Isobutylene to Produce Oxygenate Additive Using Sulfonated Peanut Shell Catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.* 49: 12399-12404 (2010).

Zhou CC, Beltramini JN, Fan Y, Lu GQ. Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals. *Chem. Soc. Rev.* 37: 527-549 (2008).

---

## PUBLICACIONES

### 1. PUBLICACIONES EN REVISTAS CIENTÍFICAS

Las siguientes publicaciones, están directamente relacionadas con el tema de esta tesis, a las que se ha hecho referencia a lo largo de la memoria.

**Pico MP**, Romero A, Rodríguez S, Santos A. Etherification of Glycerol by tert-Butyl Alcohol: Kinetic Model. Ind. Eng. Chem. Res. 51 (28), 9500–9509 (2012).

**Pico MP**, Rosas JM, Rodríguez S, Santos A, Romero A. Glycerol Etherification Over Acid Ion Exchange Resins: Effect of Catalyst Concentration and Reusability. J. Chem. Technol. Biotechnol. (2013) doi: 10.1002/jctb.4063 (on line 5 abril 2013).

**Pico MP**, Rodríguez S, Santos A, Romero A. Etherification of glycerol with benzyl alcohol. Ind. Eng. Chem. Res.(2013) DOI: 10.1021/ie402026t (on line 16 septiembre 2013).

### 2. CONTRIBUCIONES A CONGRESOS

Durante el desarrollo de esta tesis se han presentado las siguientes contribuciones a congresos nacionales e internacionales:

Romero A, Santos A, Rodríguez S, **Pico MP**. Etherification of glycerol by tert-butyl alcohol: Effect of temperature. 12<sup>th</sup> mediterranean Congress of Chemical Engineering. Barcelona (España), 15-18/ 11/ 2011 (Póster).

**Pico MP**, Rodríguez S, Santos A, Romero A. Etherification of glycerol by tert-butyl alcohol: Kinetic study. Congreso Internacional de Ingeniería

Química de ANQUE (ANQUE-ICCE 2012). Sevilla (España), 24-27/ 06/ 2012 (Póster).

**Pico MP**, Rodríguez S, Santos A, Romero A. Etherification of glycerol by tert-butyl alcohol: Influence of catalyst. Congreso Internacional de Ingeniería Química de ANQUE (ANQUE-ICCE 2012). Sevilla (España), 24-27/ 06/ 2012 (Comunicación oral).

**Pico MP**, Rodríguez S, Santos A, Romero A. Etherification of glycerol with benzyl alcohol: Influence of the type of catalyst. 10<sup>th</sup> Congress on Catalysis Applied to Fine Chemicals. Turku (Finlandia), 16-19/ 06/ 2013 (Póster).

**Pico MP**, Rodríguez S, Santos A, Romero A. Influence of catalyst type and concentration over glycerol etherification with tert-butyl alcohol. XI<sup>th</sup> European Congress on Catalysis. Lyon (Francia), 1-6/ 09/ 2013 (Póster).

**Pico MP**, Rodríguez S, Santos A, Romero A. Etherification of glycerol by benzyl-alcohol: Kinetic study. XI<sup>th</sup> European Congress on Catalysis. Lyon (Francia), 1-6/ 09/ 2013 (Póster).

**Pico MP**, Rodríguez S, Santos A, Romero A. Influencia de la temperatura y la concentración de catalizador en la eterificación de glicerina con alcohol bencílico. XXXIV Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Química. Santander (España), 14-19/ 09/ 2013 (Comunicación oral).